



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E  
AMBIENTAL**

**– MESTRADO –**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES COM  
BIORREATOR DE MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO**

*Por*

*Josefa Daiana Araújo Lopes*

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba  
para obtenção do grau de Mestre*

**JOÃO PESSOA - PB**

**MARÇO - 2017**



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E  
AMBIENTAL**

**– MESTRADO –**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES COM  
BIORREATOR DE MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba, *Campus I*, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

**Josefa Daiana Araújo Lopes**

**Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena**

**JOÃO PESSOA - PB**

**MARÇO - 2017**

L864r    Lopes, Josefa Daiana Araújo.  
Remoção de compostos persistentes com biorreator de  
membrana e adsorção em carvão ativado/ Josefa Daiana Araújo  
Lopes.- João Pessoa, 2017.  
74 f. : il.-

Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena.  
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT

1. Meio Ambiente – Corpos Hídricos. 2. Agrotóxicos.  
3. Disruptores Endócrinos. 4. Ultrafiltração. 5. Efluente Industrial.  
I. Título.

UFPB/BC

CDU – 502/504(043)

"REMOÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES COM BIORREATOR DE MEMBRANA E  
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO"

JOSEFA DAIANA ARAÚJO LOPES

Dissertação aprovada em 30 de março de 2017

Período Letivo: 2016.2



**Prof. Dr. Rennio Félix de Sena – UFPB**  
**Orientador**



**Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Júnior – UFPB**  
**Examinador Interno**



**Prof. Dr. Raul Rosenhaim – UFPB/PPGQ**  
**Examinador Externo**

João Pessoa/PB

2017

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Manoel e Maria, por todo amor, apoio, orações e carinho. Sem vocês não teria chegado até aqui. Amo-os imensamente.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao Senhor e Deus da minha vida, por ter me sustentado e guiado até aqui. Sem ti nada seria possível. Muito obrigada meu Deus!!!*

*Aos meus pais, meus irmãos Dirceu, Diego e Daíla pela força nos momentos de desânimo e pelas orações;*

*Ao meu noivo Lucicleudo, por todo amor, força e compreensão. Esta conquista também é sua, meu Amor!*

*Ao meu orientador, Professor Dr. Rennio F. de Senna, pela orientação, ensinamentos, paciência e pela oportunidade de realizar esta pesquisa;*

*Aos Professores do PPGECA, em especial ao Professor Dr. Gilson B. Athayde Júnior, pelas contribuições com esta pesquisa, paciência e solicitude;*

*Ao Professor Dr. Raul Rosenhaim por ter cedido o laboratório para desenvolvermos a pesquisa e pela disponibilidade em nos ajudar;*

*A UFPB pela oferta do curso de mestrado e pela estrutura que proporcionou o desenvolvimento desta pesquisa;*

*Ao coordenador, professores e funcionários do PPGECA, pela dedicação e disponibilidade em contribuir com a nossa formação;*

*A minha amiga e afilhada Samara Kaline, primeiro pela acolhida, depois pela amizade, orações e pelos bons momentos compartilhados;*

*As minhas amigas Amanda e Wanessa, pelos ensinamentos, conversas, choros e risadas, vocês foram essenciais nesta conquista;*

*A meu amigo José Augusto, pela valiosa contribuição para que eu me inscrevesse no PPGEACAM, pelos conselhos e amizade fraterna de sempre;*

*Aos colegas do LCA e do LaCom, em especial a Wendell, Gabriela, Jean, Juliana, Alexandre, Simone, Laís, João e Luzia, pela disposição em ajudar nos momentos em que mais precisei;*

*Ao Estatístico da família, meu estimado primo Damião Flávio, pelas contribuições com esta pesquisa, pela amizade e troca de conhecimento de sempre;*

*A minha amiga-irmã Micaela, pelos sábios conselhos, orações e pelo incentivo;*

*A todos os colegas do PPGEACAM da Turma de 2015;*

*A Capes pela concessão da bolsa de mestrado, sem a qual não seria possível prosseguir;*

*A FINEP pelo financiamento do Projeto Bramar;*

*A EnviroChemie pelo fornecimento do BRM e pela parceria;*

*A Intrafrut pela parceria indispensável para a realização da pesquisa.*

*“Nada temas, porque estou contigo, não lances olhares desesperados, pois eu sou teu Deus; eu te fortaleço e venho em teu socorro, eu te amparo com minha destra vitoriosa” (Isaías, 41.10)*

LOPES, J. D. A. **Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado**. 2017. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

## RESUMO

Uma das maiores preocupações ambientais da atualidade é a contaminação dos corpos hídricos, causada por fármacos, agrotóxicos, hormônios, entre outros. Uma das vias desses contaminantes são os esgotos sanitários. Com isso, o presente estudo objetivou-se avaliar a capacidade de remoção de agrotóxicos em um efluente industrial por meio de um biorreator de membrana (BRM) e adsorção em carvão ativado. Os ensaios foram realizados em um BRM de Ultrafiltração, em escala de bancada. Adicionou-se ao BRM, 2 mL da solução padrão de 10 g/L de 2,4-D, Metribuzin e 5 mL de Glifosato, para os respectivos ensaios. Também foi adicionado 10 g de NaCl, como traçador visando prever o comportamento do BRM em relação à remoção desse composto. As alíquotas de permeado foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e as leituras foram realizadas com um condutivímetro e um Espectrofotômetro. Os ensaios de adsorção do 2,4-D e do Metribuzin, foram feitos em bateladas à temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $\text{pH}=6,0$ , com as amostras secas dos carvões de (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 g) reservadas em Erlenmeyers. Em seguida, se adicionou 100 mL da solução de 2,4-D e de Metribuzin, respectivamente. Esses foram colocados em uma incubadora sob agitação de (250 rpm), em intervalos de tempo pré-determinados, retirou-se 3 mL de cada amostra e quantificou no Espectrofotômetro. Os resultados mostraram que o BRM não foi efetivo na remoção do 2,4-D, Glifosato e Metribuzin, sendo detectadas altas concentrações no permeado. Os carvões ativados empregados nos ensaios de adsorção apresentaram elevada eficiência na remoção dos agrotóxicos investigados. Dos modelos cinéticos estudados, a cinética de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou na adsorção do 2,4-D. Na adsorção do Metribuzin o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou para as massas de 0,5 g e 2,0 g. Já para as massas de 1,0 g e 1,5 g, os dados obtidos na adsorção, se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, podendo-se afirmar que ocorreu adsorção química do metribuzin.

**Palavras-chave:** Agrotóxicos. Disruptores Endócrinos. Ultrafiltração.

LOPES, J. D. A. **Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado.** 2017. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

## ABSTRACT

One of the biggest environmental concerns nowadays is the contamination of water bodies, caused by drugs, pesticides, hormones, among others. One of the routes of these contaminants are the sanitary sewers. Then, this study aimed to evaluate the removal of pesticides in an industrial wastewater using an ultrafiltration bioreactor membrane (MBR) and applying an activated carbon adsorption process. The tests were performed adding 2 mL of standard solution (10 g/L) of 2,4-D and metribuzin and 5 mL of glyphosate. Moreover, 10 g of NaCl was previously added to the MBR as a marker aiming to predict MBR behavior in relation to the removal of this compound. The aliquots of permeated were taken at pre-determined intervals of time and the results were collected analyzing the samples in both conductivity meter and spectrophotometer. The adsorption tests of 2,4-D and metribuzin were performed in batches at  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  and  $\text{pH}=6.0$ , with dried samples of activated carbon (0.5; 1.0; 1.5; 2.0 g) reserved in flasks. First, 100 mL of 2,4-D and metribuzin, respectively, were added to each flask. Next, the flasks were placed in an incubator under agitation (250 rpm). Finally, at pre-determined intervals of time, 3 mL of each sample were collected and these samples were quantified using the spectrophotometer. The results showed that the MBR was not effective in what concerns to the removal of 2,4-D, glyphosate and metribuzin, as high concentrations of these compounds were detected in the permeate after the analysis. However, the activated carbons applied in the adsorption tests showed high efficiency in the removal of these pesticides. The kinetic models were also studied and the kinetics of pseudo-first order was the best fit on the adsorption of the 2,4-D. On the adsorption of metribuzin, the pseudo-first order model can be applied for the samples containing 0.5 g and 2.0 g of activated carbon. For the samples with 1.0 g and 1.5 g of activated carbon, the data obtained for the adsorption process resulted in a model of pseudo- second order. It can be affirmed that chemical adsorption of the metribuzin occurred.

**Keywords:** Pesticides. Endocrine Disruptors. Ultrafiltration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis rotas dos compostos persistentes no meio ambiente.....	20
Figura 2 - Distribuição percentual dos herbicidas comercializados no Brasil em 2012.....	23
Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4-D.....	25
Figura 4 - Fórmula estrutural do Glifosato.....	26
Figura 5 - Fórmula estrutural do Metribuzin.....	27
Figura 6 - Biorreator com membrana (a) externa ao tanque; (b) submersa no tanque.....	29
Figura 7 - Principais características dos processos de separação por membranas.....	30
Figura 8 - Representação do processo de incrustação nas membranas.....	32
Figura 9 - Representação esquemática da estrutura dos poros do carvão ativado.....	41
Figura 10 - Representação esquemática da unidade experimental.....	44
Figura 11 - a) BRM vazio; b) lavagem da membrana; c) membrana submersa na solução de limpeza.....	47
Figura 12 - Exemplo de curva de analítica para concentrações de 0 a 10 mg/L construída para os ensaios com agrotóxicos no BRM.....	49
Figura 13 - Condutividade e concentração do 2,4-D no permeado.....	56
Figura 14 - Condutividade e concentração do Glifosato no permeado.....	57
Figura 15 - Condutividade e concentração do Metribuzin no permeado.....	57
Figura 16 - Resultado do ensaio de adsorção do 2,4-D com o CACarb em diferentes massas.....	59
Figura 17 - Resultado do ensaio de adsorção do 2,4-D com o CADin em diferentes massas.....	60
Figura 18 - Resultado do ensaio de adsorção do Metribuzin com o CACarb em diferentes massas.....	61
Figura 19 - Resultado do ensaio de adsorção do Metribuzin com o CADin em diferentes massas.....	61
Figura 20 - Modelo cinético de pseudo primeira-ordem para o CACarb na adsorção do 2,4-D em diferentes massas.....	62
Figura 21 - Modelo cinético de pseudo primeira-ordem para o CADin na adsorção do 2,4-D em diferentes massas.....	63

Figura 22 - Modelo cinético de pseudo primeira-ordem para o CACarb na adsorção do Metribuzin em diferentes massas.....	63
Figura 23 - Modelo cinético de pseudo segunda-ordem para o CACarb na adsorção do Metribuzin em diferentes massas.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana.....	22
Tabela 2 - Agrotóxicos considerados disruptores endócrinos de acordo com algumas organizações de proteção ambiental.....	23
Tabela 3 - Principais diferenças entre a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).....	38
Tabela 4 - Métodos analíticos e frequência das análises.....	46
Tabela 5 - Médias dos principais parâmetros analisados e eficiência do sistema BRM.....	54
Tabela 6 - Resultados da análise textural dos carvões ativados.....	58

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- AMPA** – Ácido aminometilfosfônico
- BET** – Brunauer-Emmet-Teller
- BRM** – Biorreator de membrana
- CA** – Carvão ativado
- CACARB** – Carvão ativado da Carbomafra
- CADIN** – Carvão ativado da Dinâmica
- CAG** – Carvão ativado granular
- CAP** - Carvão ativado em pó
- COT** – Carbono orgânico total
- DBO** – Demanda bioquímica de oxigênio
- DEs** – Disruptores endócrinos
- DL50** – Dose letal mediana
- DQO** – Demanda química de oxigênio
- EU** – União Europeia
- ETE** – Estação de tratamento de esgoto
- GER. EA** – Agência Federal do Meio Ambiente da Alemanha
- GLI** – Glifosato
- HCl** – Ácido clorídrico
- IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- JEA** – Agência Ambiental do Japão
- LACOM** – Laboratório de Combustíveis e Materiais
- LCA** – Laboratório de Carvão Ativado
- MF** – Microfiltração
- NAOH** – Hidróxido de sódio
- NaCl** – Cloreto de sódio
- NF** – Nanofiltração
- OR** – Osmose reversa
- PCB** – Bifenila policlorada
- pH** – potencial Hidrogeniônico

**PTM** – Pressão Transmembrana

**RPM** – Rotação por minuto

**UF** – Ultrafiltração

**UFPB** – Universidade Federal da Paraíba

**USEPA** – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

**2,4-D** – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1 Compostos Persistentes.....	20
3.2 Agrotóxicos.....	21
3.2.1 2,4-D.....	25
3.2.2 Glifosato.....	26
3.2.3 Metribuzin.....	26
3.3 Biorreator de membrana (BRM).....	28
3.3.1 Definição, Características e Configurações de BRMs.....	28
3.3.2 Classificação dos processos com membranas.....	29
3.4 Aspectos importantes em BRMs.....	31
3.4.1 Aeração.....	31
3.4.2 Concentração de sólidos.....	31
3.4.3 Pressão Transmembrana (PTM).....	31
3.4.4 Incrustação das membranas.....	32
3.4.5 Polarização por concentração.....	33
3.4.6 Fluxo Crítico e Fluxo Limite.....	33
3.5 Limpeza da membrana.....	34
3.6 Parâmetros operacionais importantes em BRMs.....	35
3.6.1 potencial Hidrogeniônico (pH).....	35
3.6.2 Temperatura.....	35
3.6.3 Idade do lodo.....	35
3.6.4 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH).....	36
3.7 Aplicação de BRMs na remoção de agrotóxicos.....	36
3.8 Adsorção.....	37
3.8.1 Cinética de Adsorção.....	39
3.8.2 Carvão Ativado.....	40
3.9 Aplicação da adsorção com carvão ativado na remoção de agrotóxicos.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 Unidade Experimental.....	44

4.2 Condições operacionais do sistema de BRM.....	45
4.3.1 Análises físico-químicas .....	45
4.3.2 Análise Estatística .....	46
4.4 Limpeza química da membrana .....	47
4.5 Remoção dos agrotóxicos no BRM .....	48
4.5.1 Curvas analíticas .....	48
4.5.2 Ensaios de remoção dos agrotóxicos no BRM.....	49
4.6 Caracterização dos carvões ativados.....	50
4.6.1 Caracterização da estrutura porosa.....	50
4.7 Reagentes e soluções .....	50
4.7.1 Reagentes .....	50
4.7.2 Soluções .....	51
4.7.2.1 Solução estoque do 2,4-D .....	51
4.7.2.2 Solução estoque do Glifosato.....	51
4.7.2.3 Solução estoque do Metribuzin.....	51
4.8 Ensaios de adsorção com carvão ativado.....	52
4.8.1 Condições experimentais da adsorção do 2,4-D .....	52
4.8.2 Condições experimentais da adsorção do Metribuzin.....	52
4.9 Modelos Cinéticos .....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
5.1 Desempenho do sistema de BRM.....	54
5.2 Ensaios de remoção de agrotóxicos no BRM .....	55
5.2.1 Remoção dos herbicidas 2,4-D, Glifosato e Metribuzin .....	55
5.3 Caracterização dos Carvões Ativados.....	58
5.4 Ensaios de adsorção dos agrotóxicos em carvão ativado.....	59
5.4.1 Adsorção do 2,4-D .....	59
5.4.2 Adsorção do Metribuzin.....	60
5.4.3 Cinética de Adsorção.....	62
6. CONCLUSÕES .....	65
7. RECOMENDAÇÕES.....	66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
9. APÊNDICES .....	75

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, a expansão industrial aliada ao avanço tecnológico acarretaram quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos. Produtos de higiene pessoal, fármacos, defensivos agrícolas, produtos veterinários, entre outros, trouxeram benefícios para a melhoria da qualidade de vida dos seres humanos. No entanto, após o uso, essas substâncias podem atingir os recursos hídricos via esgoto sanitário, tratado ou não, e como consequência apresentar potencial efeito sobre a biota e os animais em geral (PIMENTEL, 2014).

Os compostos orgânicos persistentes apresentam como principais características: alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se acumular ou bioconcentrar nos tecidos dos organismos vivos (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 1995).

Esses compostos têm despertado interesse à comunidade científica tanto em âmbito nacional como internacional. Pois, mesmo sendo encontrados em baixas concentrações no meio ambiente, estudos recentes apresentam uma relação entre a ocorrência dos mesmos e alguns distúrbios no sistema endócrino de seres humanos e outros animais.

Tendo em vista essa capacidade de causar tais danos, essas substâncias foram definidas como Desreguladores Endócrinos (DEs). Esses DEs foram classificados por Bila e Dezotti (2007) como: (a) substâncias sintéticas denominadas xenoestrogênios, a exemplo dos alquilfenóis, agrotóxicos, ftalatos, bifenilas policloradas (PCB), bisfenol A e agentes farmacêuticos ( $17\alpha$ -etinilestradiol); (b) substâncias naturais, a exemplo dos estrogênios (estrona e  $17\beta$ -estradiol), androgênios (di-hidrotestosterona) e fitoestrogênios.

Atenção especial vem sendo despendida aos agrotóxicos, devido ao uso intensivo nas lavouras em todo o mundo, e seus comprovados malefícios ao meio ambiente e a saúde pública.

Ribeiro (2010) afirma que o efeito e a magnitude dos agrotóxicos no ambiente dependem basicamente dos processos de retenção, transferência, transporte e transformações que ocorrem em cada compartimento do sistema solo-água-planta-atmosfera. No que se refere à quantidade dos compostos, durante o transporte esses

podem sofrer alterações moleculares, em função de processos como a biodegradação ou fotodegradação e das múltiplas reações químicas que podem ocorrer, possibilitando um aumento, diminuição ou mesmo inativando seu poder tóxico.

De acordo com Reis (2015), a contaminação dos mananciais superficiais com agrotóxicos aumenta a preocupação com a saúde pública, por se tratar de compostos que não são removidos facilmente pelo tratamento convencional de água e pelo fato de que estes recursos são os principais fornecedores de água para consumo humano.

Diversas atividades antrópicas contribuem para o aporte de substâncias químicas no meio ambiente. Entretanto, o descarte de esgoto bruto e efluente de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), são considerados as principais rotas destes contaminantes para os ambientes aquáticos (RAIMUNDO, 2011). Por essa razão, nas últimas décadas, vêm sendo desenvolvidos estudos que visam identificar e remover esses compostos presentes em efluentes.

Diante desta perspectiva, Luo et al. (2014) afirma que as tecnologias de tratamento avançados de efluente, tais como adsorção com carvão ativado, processos oxidativos avançados e processos com biorreatores de membrana (BRM), têm demonstrado ser alternativas promissoras para a remoção de micropoluentes.

O BRM consiste na associação de tratamentos biológicos, geralmente lodos ativados, com separação por membranas de Microfiltração (MF) ou Ultrafiltração (UF) (PROVENZI, 2005; SANTOS, 2013; SUBTIL; HESPANHOL; MIERZWA, 2013). Apesar da eficiência das membranas de ultrafiltração na redução de turbidez e microrganismos, estas não removem de forma eficaz, compostos orgânicos dissolvidos, naturais ou sintéticos (KIM et al., 2014), sendo necessário o emprego de um pós-tratamento, em geral, o carvão ativado (NGUYEN et al., 2013; ALRHMOUN et al., 2014).

Diante do exposto, se faz necessário o estudo da remoção de compostos amplamente utilizados na agricultura brasileira, como os agrotóxicos, através de processos de tratamentos avançados de efluente, no intuito de garantir uma maior qualidade aos recursos hídricos.

## **2. OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral:**

Avaliar a remoção dos herbicidas 2,4-D, Glifosato e Metribuzin por meio de um biorreator de membrana em escala de bancada e pelo processo de adsorção em carvão ativado.

### **Objetivos Específicos:**

- ✓ Acompanhar o desempenho de um BRM tratando um efluente de uma indústria de processamento de frutas;
- ✓ Avaliar a eficiência de remoção dos herbicidas 2,4-D e Metribuzin pelo processo de adsorção com carvões ativados granulares;
- ✓ Realizar um estudo cinético da remoção dos agrotóxicos pelo processo de adsorção em carvão ativado.

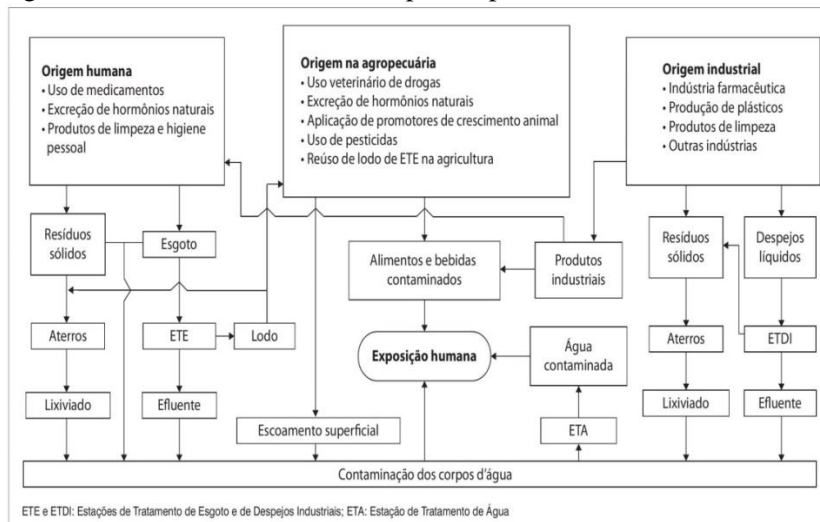
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Compostos Persistentes

Os compostos químicos naturais ou sintéticos e seus metabólitos, que possuem o potencial de alterar o funcionamento normal dos sistemas endócrinos, passaram a ser identificados como interferentes, desreguladores ou disruptores endócrinos (DEs) (HESPANHOL, 2013).

A *Environmental Protection Agency* (US-EPA, 1997) define os DEs como: “agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”. A Figura 1 mostra um esquema das possíveis rotas dos compostos persistentes quando descartados no meio ambiente.

Figura 1 – Possíveis rotas dos compostos persistentes no meio ambiente



**Fonte:** Aquino; Brandt; Chernicharo (2013)

Essas substâncias podem atuar como antagonistas efetivos de um hormônio, onde se ligam a um sítio receptor e impedem a ligação do hormônio natural agindo como bloqueador. Podem atuar, também, como agonistas, onde a ligação do desregulador endócrino a um sítio específico desencadeia a mesma ação que ocorreria

com a ligação do hormônio natural, agindo como mimetizador, imitando a ação de um determinado hormônio (ARAÚJO, 2005).

Pesquisas realizadas nos últimos anos pelo Fundo Mundial para a Natureza (WWF, sigla em inglês) relata que os efeitos dos DEs em animais são bastante variados, como casos de jacarés que nasceram com órgãos reprodutivos subdesenvolvidos, pássaros com bicos deformados e o súbito desaparecimento de populações inteiras (GIRARD, 2010).

Em humanos estes podem causar danos como problemas à redução de taxas de reprodução, puberdade precoce, alterações de funções neurais, principalmente associadas à exposição pré-natal (desenvolvimento neurológico, funções neuroendócrinas e comportamento), alteração de funções imunes. Tais compostos podem, ainda, estarem associados a doenças específicas como endometriose e diversos tipos de câncer: mama, endométrio, tireoide, testículos e próstata (HESPANHOL, 2013).

Uma das maiores fontes de contaminação para os seres humanos é a alimentação, principalmente através da ingestão de peixes e águas contaminadas (ALMEIDA et al., 2007); pois os peixes acumulam compostos orgânicos a partir do alimento que consomem e de seu contato com particulados em água e sedimentos que contém esses compostos adsorvidos. Em muitos casos, os compostos químicos não são metabolizados, ou seja, a substância se acumula no tecido adiposo do peixe, aumentando sua concentração ao longo do tempo (BAIRD; CANN, 2011). Além disso, independente da rota que os agrotóxicos percorram no meio ambiente, o homem será seu potencial receptor, conseqüentemente o mais prejudicado.

Com isso, a análise dos fluidos biológicos, tecido adiposo, bem como o leite humano têm sido objetos de estudo, servindo como indicador de contaminação do meio ambiente por agrotóxicos, envolvendo populações de áreas rurais e urbanas (ALMEIDA et al., 2007).

### **3.2 Agrotóxicos**

De acordo com a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 89 (BRASIL, 1989), entende-se por agrotóxicos:

produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Tendo em vista a diversidade de produtos comerciais disponíveis, é de extrema importância conhecer a classificação dos agrotóxicos quanto aos seus diferentes critérios, como por exemplo, o potencial de toxicidade, periculosidade ambiental, finalidade ou destino e estrutura química.

Quando classificados em função dos efeitos à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agentes resultam em diferentes classes toxicológicas (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003). Essa classificação baseia-se em resultados de testes realizados em laboratórios, que objetivam estabelecer a dosagem letal (DL50) que é quantidade de agrotóxico suficiente para matar 50% dos animais testados nas condições experimentais (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

A Lei nº 7.802/89, regulamentada pelo Decreto de 4074, de 04 de janeiro de 2002, dispõe que os rótulos dos agrotóxicos deverão conter uma faixa colorida indicando sua classificação toxicológica, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana

Classe toxicológica	Toxicidade	DL <sub>50</sub>	Faixa colorida
I	extremamente tóxico	≤ 5mg/kg	Vermelha
II	altamente tóxico	entre 5 e 50 mg/kg	Amarela
III	medianamente tóxico	entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	pouco tóxico	entre 500 e 5.000 mg/kg	Verde

**Fonte:** Adaptado de Peres; Moreira; Dubois (2003)

Para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental de agrotóxicos, seus componentes e afins, a Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de

outubro de 1996, no seu Art. 3º classifica-os com base nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo a seguinte graduação:

- Classe I - Produto Altamente Perigoso
- Classe II - Produto Muito Perigoso
- Classe III - Produto Perigoso
- Classe IV - Produto Pouco Perigoso

Os efeitos causados pelo uso desses agrotóxicos podem ser imediatos, a médio e longo prazo. E estes podem interferir na fisiologia, comportamento, expectativa de vida, reprodução dos organismos, entre outros fatores. E, dependendo de sua toxicidade e do tempo que permanece no meio ambiente, os agrotóxicos podem interferir em processos básicos do ecossistema, tais como a respiração do solo, a ciclagem de nutrientes, a mortandade de peixes e aves, bem como a redução de suas populações (IBAMA, 2010). Devido a estes danos, as organizações de proteção ambiental de vários países, classificaram alguns agrotóxicos como disruptores endócrinos. Essa classificação encontra-se disposta na Tabela 2.

Tabela 2 – Agrotóxicos considerados disruptores endócrinos de acordo com algumas organizações de proteção ambiental

<b>Agrotóxicos</b>	<b>UKEA</b>	<b>US-EPA</b>	<b>JEA</b>	<b>WWF</b>	<b>Ger. EA</b>	<b>EU</b>
2,4-D		x		x		x
Acetocloro				x	x	
Atrazina	x	x	x	x		
Endossulfan*	x	x	x	x	x	
Metribuzin				x		
Simazina	x	x	x	x		
Trifluraína	x	x		x		

**Fonte:** Adaptado de Oliveira; Favareto; Antunes (2013)

(\*) Ingrediente ativo banido no Brasil.

UKEA: Agência Ambiental do Reino Unido; US-EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; JEA: Agência Ambiental do Japão; WWF: Organização não Governamental; Ger. EA: Agência Federal do Meio Ambiente da Alemanha; EU: União Europeia.

Os herbicidas 2,4-D e Metribuzin, classificados como disruptores endócrinos, foram estudados na presente pesquisa, justamente por se tratarem de agrotóxicos com potencial efeito de DE e por serem amplamente usados no Brasil. Além desses dois agrotóxicos, também foi investigado o Glifosato que se enquadra no mesmo critério de seleção. Mnif et al. (2011), listaram dentre outros agrotóxicos, o 2,4-D, o Glifosato e o Metribuzin, como disruptores endócrinos e seus potenciais impactos à saúde humana.

No que diz respeito à ação do ingrediente ativo no organismo alvo, estes podem ser classificados como acaricidas, algicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, nematicidas, entre outros (OLIVEIRA; FAVARETO; ANTUNES, 2013).

Oliveira Júnior (2011) agrupou-os de acordo com a estrutura química em classes de substâncias, cujo princípio ativo é formado por estruturas moleculares semelhantes. Dividindo-os em organoclorados, bipiridílios, clorofenoxiacéticos, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas e triazinonas.

De acordo com dados da Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO, 2012) do total de agrotóxicos comercializados no Brasil, os herbicidas representaram 45%; em seguida vêm os fungicidas que responderam por 14% do mercado nacional; os inseticidas 12% e os 29% restante correspondem à comercialização das demais categorias de agrotóxicos.

Os dados de consumo de agrotóxicos, em especial de herbicidas, aumentam consideravelmente a cada ano, principalmente após o desenvolvimento das sementes transgênicas, conforme é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Distribuição percentual dos herbicidas comercializados no Brasil em 2012



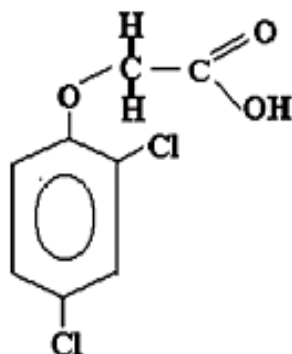
Fonte: IBGE (2015)

Londres (2011) afirma que a transgenia segue a mesma lógica da agricultura convencional, ora desenvolve plantas inseticidas, ora plantas de uso associado a herbicidas e, desde que foi introduzida há mais de uma década, só fez aumentar o consumo de agroquímicos. Os agrotóxicos analisados neste estudo estão descritos nos itens a seguir:

### 3.2.1 2,4-D

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético pertence ao grupo químico do ácido ariloxialcanóico e, é um herbicida com classificação toxicológica Classe I, ou seja, extremamente tóxico.

Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4-D



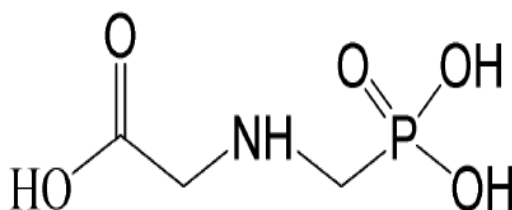
Fonte: Campos et al. (2004)

No Brasil, o emprego do 2,4-D está autorizado para aplicação em pré e pós-emergência em culturas de arroz, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, soja, milho, pastagens, trigo e sorgo (BREGA, 2014). É um herbicida avaliado como altamente transportável, muito persistente e muito tóxico para organismos aquáticos (IBAMA, 2010).

### 3.2.2 Glifosato

O glifosato é um herbicida pós-emergente, que pertence ao grupo químico das glicinas substituídas, classificado como não-seletivo e de ação sistêmica (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

Figura 4 – Fórmula estrutural do Glifosato



Fonte: Aquino Neto (2009)

É um herbicida bastante utilizado principalmente no controle de plantas espontâneas anuais. Atualmente, seu maior emprego no Brasil se dá no plantio de cana-de-açúcar e soja. No entanto, vem sendo utilizado em mais de trinta culturas, tais como: arroz, banana, cacau, café, citros, trigo, milho, maçã, pera, pêsego, ameixa, renovação e manutenção de pastagens, videira, seringueira, dentre outras (AQUINO NETO, 2009).

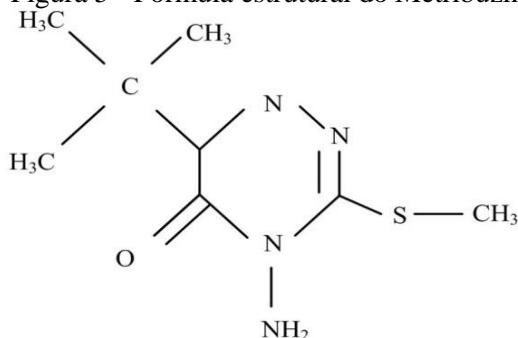
O Glifosato é tóxico para os seres humanos, podendo causar diversos problemas como irritação nos olhos e na pele, bem como dermatite, eczema, problemas cardíacos, respiratórios e reações alérgicas (GORZA, 2012).

### 3.2.3 Metribuzin

O metribuzin cuja estrutura é apresentada na Figura 5 é um herbicida pertencente ao grupo das triazinonas, e princípio ativo de produtos comerciais como o Sencor® 480.

Esse herbicida é utilizado na pré-emergência, pré e pós-plantio, bem como no plantio direto, para controle de plantas espontâneas na cultura da soja, cana-de-açúcar, entre outras.

Figura 5 - Fórmula estrutural do Metribuzin



Fonte: Honório (2013)

O metribuzin é considerado um composto com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas, além de se apresentar como potencial causador de efeito tóxico a animais e plantas (STUART et al., 2012).

As características gerais e as propriedades dos herbicidas estudados estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Propriedades dos herbicidas 2,4-D, Glifosato e Metribuzin

Propriedades	2,4-D	Glifosato	Metribuzin
Nome químico	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	N(fosfometil-Glicina)	(4-amino-b-tert-butil-3-metiltio-1, 2,4-triazina-5(4H)-ona)
Peso molecular	221,04 g/mol	169,05 g/mol	214,29 g/mol
Fórmula molecular	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS
Massa específica	1,42 g/cm <sup>3</sup>	0,5 g/cm <sup>3</sup>	1,28 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade em água (20°C)	0,6 g/L	12 g/L	1,2 g/L
Pressão de vapor (20°C)	0,018 mPa	Desprezível	0,058 mPa
Coefficiente de partição octanol-água (k <sub>ow</sub> )	1,5 (20°C)	-3,2	1,7 (25°C)
Ponto de fusão (°C)	139	200	125
Máxima absorção UV-VIS (λ máx)	202 nm	236 nm	294 nm

Fonte: Adaptado de Gorza (2012); Honório (2013); Souza (2013);Varela (2005)

### **3.3 Biorreator de membrana (BRM)**

#### **3.3.1 Definição, Características e Configurações de BRMs**

O biorreator de membranas é uma tecnologia utilizada para tratar águas residuais, que consiste em um biorreator com separação por membrana. Num processo de BRM, em vez de separar a água tratada e microrganismos por gravidade (como ocorre no sistema de lodos ativados), são utilizadas membranas porosas com diâmetros de poro de 0,05-0,1  $\mu\text{m}$ . Os diâmetros dos poros das membranas utilizadas são suficientemente pequenos para rejeitar flocos de lodos ativados, bactéria, vírus ou partículas maiores (PARK, Hee-Deung; CHANG, In-Soung; LEE, Kwang-Jin, 2015).

Os sistemas com membranas utilizam, em geral, membranas do tipo placa plana ou fibra oca. As membranas planas são instaladas verticalmente, já as fibras ocas podem ser instaladas vertical ou horizontalmente (SILVA, 2009). O tipo placa plana apresenta diversas variantes, sendo mais comum a de placas delgadas e recobertas em ambas as faces pelas membranas. Essas placas possuem pequenas ranhuras por onde flui o permeado depois de passar através da membrana, em seguida o permeado chega a um tubo central por onde é coletado (TAMBOSI, 2008).

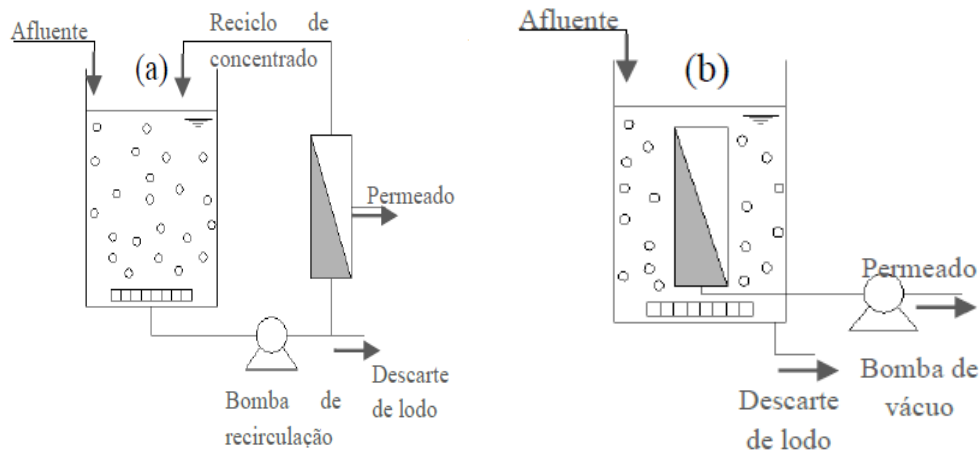
A permeação pela membrana ocorre devido à ação de uma força motriz. Em geral, os processos de separação por membranas são operados em fluxos cruzados, ou seja, a permeação ocorre no sentido perpendicular à direção do escoamento do fluido do reator, dando origem a duas correntes: o permeado, que é a fração que consegue atravessar a membrana, e o concentrado são as substâncias que não consegue atravessar a membrana, ficando retido no processo (SANTOS, 2013).

A utilização dos módulos de membranas para o tratamento de efluentes industriais ou domésticos pode se dar de duas formas: com o módulo externo ao biorreator (BRMe) ou com o módulo submerso no biorreator (BRMs) (Figura 6a) e (Figura 6b).

No BRMe, a suspensão biológica é bombeada para os módulos, e o processo opera em fluxo cruzado, ou seja, a suspensão escoia paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Embora essa configuração seja simples, estável e de fácil operação, apresenta um elevado

consumo energético para manter a diferença de pressão necessária à permeação, bem como para fornecer velocidade a suspensão.

Figura 6 - Biorreator com membrana (a) externa ao tanque; (b) submersa no tanque



Fonte: Adaptado de Belli (2015)

Já na configuração BRM-s, o módulo ou feixe de membrana é imerso no tanque aerado e a suspensão biológica está em contato com a superfície externa das membranas. O permeado é obtido através da sucção da suspensão biológica que atravessa as paredes das membranas. Uma das principais vantagens desse tipo de BRM é o baixo consumo energético, apesar do fluxo de permeado obtido ser menor, quando comparados ao módulo externo (SILVA, 2009). Neste trabalho, o foco será em biorreatores com membrana submersa, por se tratar da configuração utilizada.

De acordo com Günder (2001) *apud* Bezerra (2011) os seguintes requisitos são fundamentais na operação dos BRM, independente do tipo:

- suprimento de oxigênio para o biorreator;
- mistura do lodo ativado no tanque de aeração;
- fluxo tangencial (*Cross flow*) para controle da deposição de lodo, e
- diferença de pressão transmembrana nas unidades de filtração.

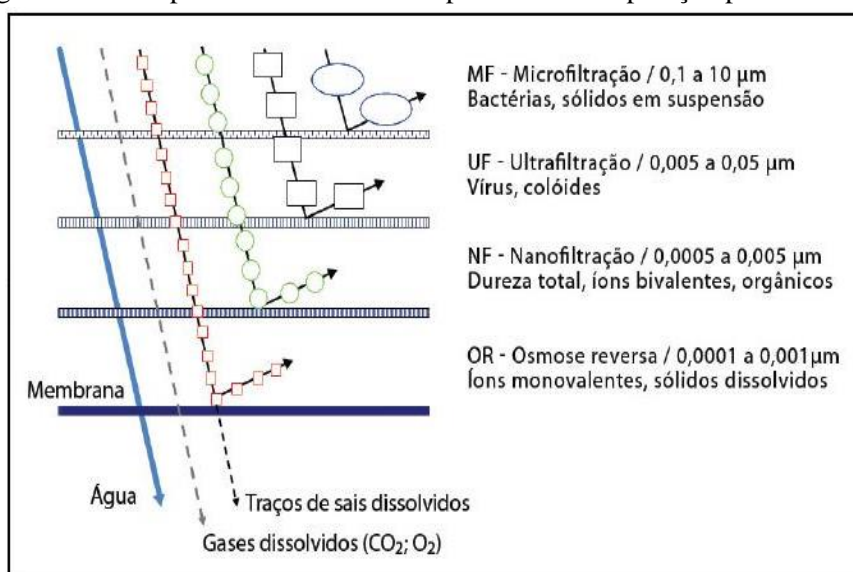
### 3.3.2 Classificação dos processos com membranas

Os processos com membranas podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros, a massa molar da substância a ser separada ou a faixa de pressão em que

operam. À medida que o tamanho de poro ou a massa molar diminuem, a pressão aplicada aumenta (VIERO, 2006).

Segundo Judd (2006), os quatro processos de separação por membrana mais comuns na área de saneamento são: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR), respectivamente classificadas do maior ao menor diâmetro de poro. Especificamente para os biorreatores de membranas, os processos comumente aplicados são a microfiltração e a ultrafiltração.

Figura 7 – Principais características dos processos de separação por membranas



Fonte: Farrugia (2012)

Quanto ao material, as membranas podem ser produzidas a partir de duas classes distintas: materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. As membranas de natureza orgânica normalmente apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, as inorgânicas possui como vantagens, possibilitar limpezas mais eficientes e uma maior vida útil (JUDD, 2006).

### **3.4 Aspectos importantes em BRMs**

#### **3.4.1 Aeração**

O principal objetivo da aeração é fornecer oxigênio para os microrganismos presentes na suspensão biológica a fim de garantir sua atividade e a consequente biodegradação da matéria orgânica. A aeração também ajuda a manter o lodo ativado em suspensão e limitar a ocorrência da incrustação pela remoção das partículas aderidas a superfície (MAESTRI, 2007; CADORE, 2015).

#### **3.4.2 Concentração de sólidos**

Os sólidos dissolvidos, coloidais ou em suspensão presentes no reator, interfere diretamente no desempenho do sistema. De tal maneira que o aumento da concentração de sólidos no reator provoca a diminuição do fluxo de permeação, devido à deposição de partículas sobre a membrana (MAESTRI, 2007).

#### **3.4.3 Pressão Transmembrana (PTM)**

Define-se pressão transmembrana como a combinação da pressão gerada pela coluna d'água sobre o módulo submerso no biorreator e por uma pressão negativa no interior da membrana (lado do permeado) promovida por bombas (VIANA, 2004). Esta medida pode ser indicada em diferentes unidades: Torr, bar, psi e Pascal (Pa), entre outras, no entanto, as mais utilizadas são bar e Pascal.

Em condições de pressões relativamente baixas, o fluxo do permeado aumenta à medida que aumenta a pressão. No entanto, o aumento da pressão provoca também o aumento da polarização de concentração, que conseqüentemente reduzirá o fluxo do permeado (VIANA, 2004).

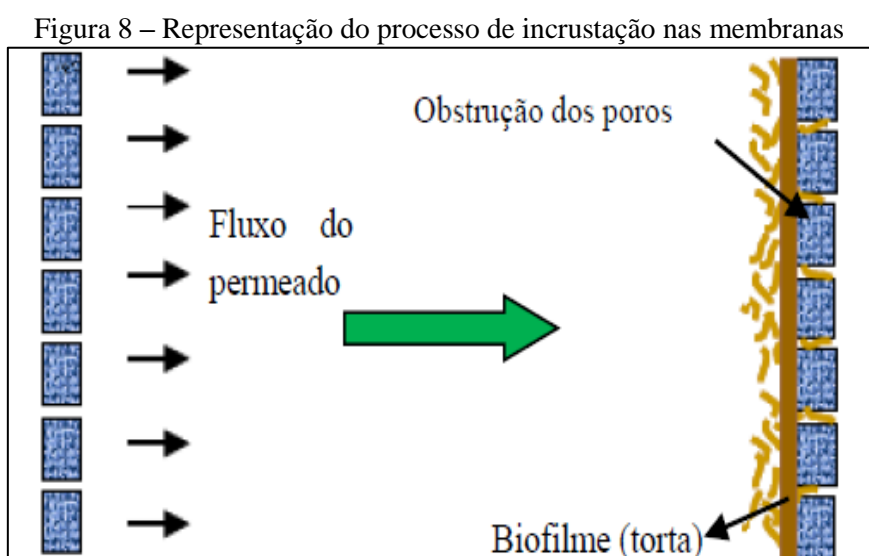
Sugere-se, portanto, manter uma pressão intermediária para retardar o processo de colmatção. Pois, altas pressões, aumentam o consumo de energia e os custos de operação e não melhora o tratamento, podendo ainda, causar lesões devido o *fouling*

irreversível na superfície da membrana e comprometer o funcionamento (PROVENZI, 2005).

### 3.4.4 Incrustação das membranas

O *fouling* ou incrustação é a deposição de compostos de lodo sobre a superfície da membrana e/ou dentro dos poros, que confere resistência adicional à filtração. Este processo pode resultar em maior pressão transmembrana, para uma operação de fluxo constante, ou em menor fluxo, ao longo do tempo, em caso de operação com pressão transmembrana constante (POORASGARI et al., 2015).

No caso dos BRMs, o *fouling* causado por compostos inorgânicos não é considerado um mecanismo dominante, já que estes compostos estão presentes em pequena quantidade e são pequenos o suficiente para passarem pelos poros das membranas. Porém, compostos orgânicos como proteínas e polissacarídeos podem representar uma importante parcela do *fouling* em BRMs, visto que estes compostos são majoritários no reator e há formação de biofilme ou os produtos do metabolismo da biomassa aderem à superfície das membranas e, por esta razão, o *fouling* comumente é chamado de *biofouling* (SANTOS, 2009), conforme ilustrado na Figura 8.



Fonte: Belli (2015)

De acordo com Santos (2013), a incrustação das membranas acarreta o aumento da resistência à filtração e, conseqüentemente a redução do fluxo do permeado; resultando em um maior consumo energético para promover a permeação e manter uma maior frequência de limpeza das membranas. Com isso, ocorre um aumento nos custos operacionais e diminui a vida útil das membranas.

### **3.4.5 Polarização por concentração**

A polarização por concentração é um fenômeno que também causa a redução do fluxo em sistemas de filtração por membranas. Isso ocorre devido ao fato das membranas permitirem a passagem preferencial de um ou mais componentes em detrimento de outros e, faz com que a concentração desses componentes próximos à membrana seja maior que no seio do fluido, com isso, forma-se um movimento difusivo dos componentes no sentido de retornar ao seio da solução, provocando uma resistência adicional à transferência de massa do solvente e, conseqüentemente queda no fluxo permeado (HABERT et al., 2006 *apud* SOUSA, 2008).

A polarização por concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo e é afetado pela concentração da alimentação, de tal maneira que quanto mais concentrada, maior será o nível de polarização e, portanto, maior será o impacto sobre o fluxo permeado. Este fenômeno não inclui a formação de camadas de gel, de tortas de filtro, de sais precipitados ou de biofilmes microbianos, estes são conseqüências secundárias da formação da camada de polarização por concentração (SILVA, 2009).

### **3.4.6 Fluxo Crítico e Fluxo Limite**

O fluxo crítico consiste no maior valor de fluxo permeado abaixo do qual não ocorre *fouling* ou a ocorrência do mesmo se torna desprezível. Possivelmente, é o parâmetro mais importante na operação de BRM.

Acima do fluxo crítico é observado *fouling*, já que nesta condição há uma maior tendência de arraste de partículas durante a permeação fazendo com que ocorra uma

deposição destas mais rapidamente e não permitindo que as condições hidrodinâmicas evitem a formação da torta.

O fluxo crítico depende das características da membrana, da concentração de partículas na solução, bem como suas características de carga e tamanho e, das condições hidrodinâmicas (SILVA, 2009).

Ainda de acordo com Silva (2009), o fluxo limite é definido como o fluxo que permanece inalterado mesmo quando se aumenta a pressão. Pode-se alterar o fluxo limite aumentando a velocidade tangencial, para uma mesma solução e, isto irá diminuir o efeito de polarização por concentração e, como consequência, aumentar o fluxo permeado.

Quando atinge o fluxo limite, um aumento da PTM pode causar também um aumento da espessura da camada que se deposita sobre a membrana, a compactação da membrana e uma maior adsorção de substâncias nos poros da mesma. Com isso, o efeito que a pressão teria sobre o valor do fluxo permeado é parcialmente, ou totalmente, compensado por um aumento da espessura da camada polarizada ou da torta. Nesta região da membrana, o fluxo para de aumentar linearmente com a pressão, podendo inclusive, diminuir com o aumento da mesma.

### **3.5 Limpeza da membrana**

O desenvolvimento das incrustações das membranas em BRMs é inevitável. Com isso, a limpeza das membranas é uma medida indispensável para mitigar esse problema.

A limpeza química da membrana consiste em uma reação físico-química entre o reagente utilizado na limpeza e o material incrustante. Podem ser utilizados nesse processo de limpeza, diferentes produtos químicos, como agentes oxidantes (hipoclorito de sódio), solução alcalina (hidróxido de sódio) e solução ácida (ácido cítrico) tais produtos desempenham diferentes funções na remoção do *fouling*.

Já a limpeza física da membrana, geralmente é caracterizada pela retrolavagem, processo utilizado para minimizar a formação da “torta”. Tal processo pode fazer parte do ciclo operacional do BRM ou ser utilizado quando elevados valores de PTM ou quedas no fluxo são verificados (BELLI, 2015).

Além dos procedimentos de limpeza citados anteriormente, Judd (2006) afirma que o controle de determinados parâmetros operacionais em BRM com membranas submersas pode diminuir o processo de colmatação. Neste sentido, o autor comenta que o aumento da aeração no sistema é responsável pela remoção de grande parte da matéria orgânica aderida a sua superfície, diminuindo assim a necessidade de limpeza frequentes. Da mesma forma, uma redução no fluxo do permeado causa uma menor atração de sólidos e, por consequência minimiza a deposição deste material sobre as membranas.

### **3.6 Parâmetros operacionais importantes em BRMs**

#### **3.6.1 potencial Hidrogeniônico (pH)**

A concentração de íons hidrogênio é um importante parâmetro de qualidade de águas naturais e esgoto. E, a maneira usual de expressar a concentração de íons hidrogênio é na forma de pH. A faixa de pH ideal para a sobrevivência de maior diversidade biológica é entre 6 e 9. Já que elevadas concentrações de íons hidrogênio nos esgotos dificulta a realização de tratamento biológico (METCALF; EDDY, 2003).

#### **3.6.2 Temperatura**

A temperatura também é um fator importante para o tratamento biológico de efluentes, pois esta não influencia apenas nas atividades metabólicas da população microbiana, tem também um profundo efeito nas taxas de transferência de gás e sedimentação dos sólidos biológicos (METCALF; EDDY, 2003).

#### **3.6.3 Idade do lodo**

A idade do lodo diz respeito ao tempo médio de detenção celular ou a permanência de uma partícula em suspensão no tanque de aeração (VIANA, 2004). Tal

variável pode ser determinada pela razão entre a massa de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração (SSVTA) e a massa de sólidos suspensos voláteis (SSV) descartada diariamente (Equação 1).

$$\Theta_c = \frac{SSVTA \cdot V}{Q_{\text{odoexc.}} \frac{SSV_{\text{odorec}}}{\text{odorec}} + Q_{\text{efl.}} \frac{SSV_{\text{ef}}}{\text{ef}}} \quad (1)$$

### 3.6.4 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

O tempo de detenção hidráulica é o tempo em que determinado volume de líquido permanece no biorreator. Este parâmetro pode ser obtido (Equação 2) pela divisão da vazão afluyente pelo volume do reator (SOUSA, 2008).

$$TDH = \frac{Q_a}{V_{ta}} \quad (2)$$

Onde:

TDH = Tempo de detenção hidráulica (h);

V<sub>ta</sub> = Volume do reator (L);

Q<sub>a</sub> = Vazão afluyente (m<sup>3</sup>/d)

### 3.7 Aplicação de BRMs na remoção de agrotóxicos

O biorreator de membranas é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluente doméstico e industrial. No entanto, no Brasil, o uso do BRM ainda é incipiente. De acordo com Subtil, Hespanhol e Mierzwa (2013), tal fato deve-se a fatores como o alto custo do sistema, escassa contribuição científica nacional e falta de informação técnica disponível para subsidiar projetos com o emprego desta tecnologia.

Ao que tange a remoção de compostos persistentes em efluentes, por BRMs, os estudos ainda são bastante escassos, em especial os relativos aos agrotóxicos, sendo

reportadas apenas algumas pesquisas nos países europeus e nos Estados Unidos, onde são realizados a maior parte dos estudos referentes à remoção destes compostos.

Em uma planta piloto de BRM, González et al. (2006), analisaram a degradação de 5 agrotóxicos (MCP, MCPA, 2,4-D, 2,4-DP e Bentazon) e 1 fármaco (diclofenaco sódico) em efluente. Segundo os autores, os microrganismos presentes no sistema degradaram todos os compostos estudados, exceto o Bentazon que não encontrado nas análises realizadas. Os autores acrescentaram ainda, que as taxas de remoção obtidas pelo BRM apresentaram resultados superiores aos relatados em estudos com lodos ativados.

Wijekoon et al. (2013) utilizando um BRM de ultrafiltração em escala piloto, investigou a remoção de 29 compostos persistentes, dentre estes, 6 agrotóxicos (atrazina, ametrina, clofibrato, fenproporex, propoxur e pentaclorofenol). Dos agrotóxicos estudados, 2 ficaram entre os que compostos com menor eficiência de remoção: atrazina (36%) e propoxur (58%). De acordo com os autores, a baixa eficiência de remoção pode ser atribuída à baixa hidrofobicidade destes compostos e sua estrutura molecular.

De acordo com Hespanhol (2013), o mecanismo de remoção dos compostos, que geralmente possuem massa molecular inferior ao peso molecular de corte de alguns tipos membranas, está associado à adsorção no material em suspensão e na matéria orgânica presentes no efluente e acumulado na superfície da membrana. Dessa forma, as partículas de maiores dimensões associadas a esses compostos têm a possibilidade de serem removidas com maior eficiência.

Navaratna, Shu e Jegatheesan (2016) investigaram a remoção do herbicida Ametrin presente em água residuária, por meio de um BRM em escala laboratorial e afirmaram que o sistema proporcionou uma eficiência de remoção de 46%. O principal mecanismo de remoção do herbicida foi a biodegradação.

### **3.8 Adsorção**

A adsorção é o processo de transferência seletiva de moléculas contida em um gás ou líquido (adsorbato) para superfícies sólidas (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial

devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (COELHO; VAZZOLER, 2005). A adsorção pode ser classificada como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvida:

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Essas se aderem à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. (FOUST, 1980 *apud* MEZZARI, 2002).

A adsorção química ocorre quando o adsorbato reage com a superfície para formar uma ligação covalente ou ligação iônica. As interações entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente aproximam-se de uma ligação covalente com maior comprimento e maior energia de ligação. Essa ligação também pode ser específica para determinados locais ou grupos funcionais na superfície do adsorvente (HOWE et al., 2016). Na Tabela 3 estão listadas as principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Tabela 3- Principais diferenças entre a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção)

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causada por forças de van der Waals;</li> <li>• Não há transferência de elétrons;</li> <li>• Calor de adsorção = 2 – 6 kcal/mol;</li> <li>• Fenômeno geral para qualquer espécie;</li> <li>• A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo á temperatura de adsorção;</li> <li>• Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica;</li> <li>• Acontece somente abaixo de temperatura crítica;</li> <li>• Lenta ou rápida;</li> <li>• Adsorvente quase não é afetado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes;</li> <li>• Há transferência de elétrons;</li> <li>• Calor de adsorção = 10 – 200 kcal/mol;</li> <li>• Fenômeno específico e seletivo;</li> <li>• A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção;</li> <li>• Somente há formação de monocamadas;</li> <li>• Acontece também a altas temperaturas;</li> <li>• Instantânea;</li> <li>• Adsorvente altamente modificado na superfície.</li> </ul>

**Fonte:** Adaptado de Teixeira et al. (2001)

De acordo com Pereira (2010), a adsorção é, geralmente, utilizada na remoção de compostos orgânicos, tais como agrotóxicos e metais pesados entre outros compostos presentes em diversos tipos de efluentes, onde a remoção desses se torna difícil ou impossível nos processos de tratamentos convencionais.

### 3.8.1 Cinética de Adsorção

Quando um adsorvato entra em contato com a superfície do adsorvente, as moléculas que aderem ao sólido se movimentam em velocidades que são descritas pela cinética de adsorção. A velocidade com que este fenômeno ocorre depende exclusivamente:

1. das características físico-químicas do adsorvato como: massa molar, natureza do adsorbato, solubilidade etc.;
2. das características físico-químicas do adsorvente como: natureza do adsorvente, estruturas e tamanhos dos poros;
3. das características físico-químicas da solução como: pH, temperatura e concentração (FERNANDES, 2005).

Quando uma partícula do material adsorvente está imersa em fluido, como a água, forma-se uma camada limite em torno desta partícula. Para adsorver na superfície do interior poroso do adsorvente, um soluto do líquido deve difundir-se através da camada limite e, em seguida, a difusão ocorre no interior da partícula. O adsorvato no interior da partícula porosa, pode se difundir pelo líquido nos poros, o que é chamado de difusão no poro, ou aderir à superfície e, em seguida, expandir-se ao longo da mesma, o que é conhecido como difusão de superfície (HOWE et al., 2016). Os dados cinéticos de adsorção podem ser analisados usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi uma das primeiras equações da velocidade estabelecidas para a adsorção em sistema sólido-líquido, proposto por Lagergren (1898) *apud* Ho e McKay (1999). Também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, é amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e baseia-se na capacidade de adsorção do sólido.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sugere que a velocidade da reação é controlada pela quimissorção, envolvendo forças através da troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (HO; MCKAY, 1999).

### **3.8.2 Carvão Ativado**

Carvão Ativado (CA) é um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina, não gráfica, que passou por um processamento para aumentar a porosidade interna. O CA possui como principais características: elevada área superficial, alta porosidade, características químicas de superfície variáveis com elevado grau de reatividade da mesma (CLAUDINO, 2003; PEREIRA, 2010). Apresenta uma vasta aplicação, podendo ser utilizado no setor alimentício, químico, farmacêutico, na área de saneamento ambiental, pode ser utilizado no tratamento de água e efluente.

As características do CA podem ser de natureza física ou química. Dentro das características físicas podem-se destacar: a densidade, a área superficial específica, a distribuição de tamanho de poro, a dureza e a granulometria. Com relação às características químicas, destaca-se a química superficial que, dependendo do método de fabricação utilizado, apresenta significativa presença de grupamentos químicos contendo heteroátomos ligados na superfície do carvão (PIZA, 2008).

O CA pode ser produzido nas formas granular (CAG) ou pó (CAP). Sendo que as aplicações dos dois tipos de carvão são bastante distintas. O CAG é empregado tanto na adsorção em fase líquida quanto na fase gasosa. Já o CAP é usado somente em adsorções na fase líquida, onde o carvão é misturado com líquido a ser purificado (GORZA, 2012).

No Brasil, as matérias-primas mais utilizadas para a produção de carvão ativado são cascas de coco, madeiras de acácias e pinus, ossos de animais, os quais são utilizados para a fabricação de um tipo específico de carvão (MUCCICIATO, 2009). Esses materiais são ativados por métodos físicos, químicos ou combinados, para a produção de um carvão ativado com elevada área superficial e porosidade desenvolvida.

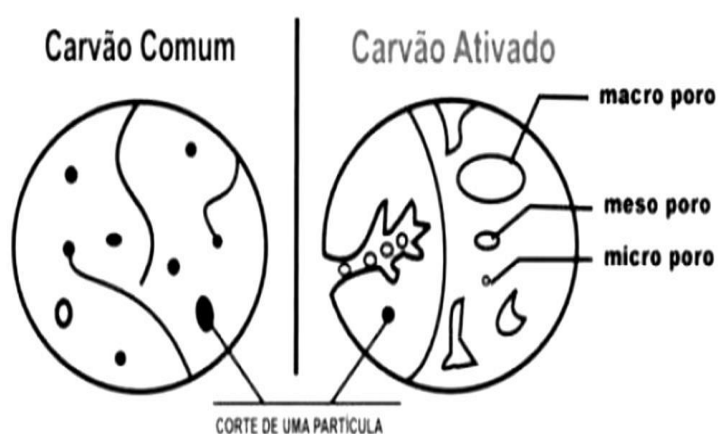
Todos os carvões ativados possuem estruturas de micro, meso e macroporos, no entanto o que varia é a quantidade entre eles, tendo em vista o precursor e o modo de

produção utilizado. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), classifica os carvões ativados em:

- Microporosos: poros até 20 Å;
- Mesoporosos: poros de 20 a 500 Å;
- Macroporosos: poros acima de 500 Å.

A caracterização do tamanho dos poros presentes nos carvões é de grande importância, pois este é um dos fatores que determinam o desempenho e a aplicação desses materiais (PEREIRA, 2010).

Figura 9 – Representação esquemática da estrutura dos poros do carvão ativado



Fonte: Mucciaccito (2009)

A produção do CA envolve etapas de grande importância, como a escolha do material precursor e as etapas de impregnação e ativação. Assim, a obtenção de um carvão ativado pode ser descritas em duas etapas fundamentais: (I) a carbonização e; (II) a ativação, descrita por Gonçalves (2008):

- a carbonização consiste no tratamento térmico do precursor, em atmosfera inerte, submetido a temperaturas superiores a 200°C. Esta etapa é de fundamental importância, pois é nesta fase que se produz uma massa de carbono fixa e uma porosidade primária, por meio da remoção de componentes voláteis e gases adsorvidos no material;
- a ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações de oxidação, utilizando agentes oxidantes para o desenvolvimento de uma área superficial elevada. É uma etapa fundamental no desenvolvimento da porosidade, área e superfície química desejada para uma determinada aplicação.

A composição química superficial do carvão influencia na capacidade de adsorção, e os grupos químicos presentes na superfície do carvão são consequência do método de ativação pelo qual o mesmo foi submetido. Na maioria dos casos, existem grandes quantidades de heteroátomos na superfície do carvão, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, entre outros. Esses heteroátomos são derivados do material que compõe o carvão e são quimicamente ligados à superfície do mesmo durante o processo de síntese formando estruturas carvão-heteroátomos, sendo que as mais comuns são as estruturas de carvão-oxigênio (MEZZARI, 2002).

Por outro lado, as condições experimentais como pH, temperatura, tempo de contato, agitação, presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, entre outros fatores que atuam no processo, podem favorecer ou dificultar a adsorção (KURODA et al., 2005).

### **3.9 Aplicação da adsorção com carvão ativado na remoção de agrotóxicos**

Diversos estudos tem demonstrado a eficiência de carvões ativados na remoção de inúmeros contaminantes, dentre eles os agrotóxicos. No entanto, vale ressaltar que a maior parte dessas pesquisas concentra-se em processos de tratamento de água.

Breia (2006) investigou a redução da toxicidade do efluente de uma indústria de agrotóxico utilizando como pré-tratamento o processo de coagulação/floculação associado ao processo de adsorção em carvão ativado. A autora constatou que a combinação da metodologia foi eficaz na remoção da toxicidade do efluente gerado. Pois a etapa de pré-tratamento removeu os compostos de menor solubilidade em água, com estruturas mais complexas. Visto que esses fazem com que o carvão sature mais rápido, por não permitem o acesso de outros compostos aos poros do carvão ativado.

Rosa (2008) estudou a remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona em uma água sintética empregando o tratamento em ciclo completo e adsorção com CAG. O autor concluiu que a técnica de filtração em CAG posterior ao tratamento em ciclo completo mostrou-se eficiente para a remoção dos herbicidas. Conforme já foi citado na revisão bibliográfica, apenas o tratamento convencional, comumente empregado, não é capaz de remover esses compostos, resultado observado também nesse estudo.

Estudo realizado por Gorza (2012) avaliou a remoção dos agrotóxicos 2,4-D, Clorpirifós, Glifosato, e seus metabólitos, em uma planta piloto de tratamento de água convencional associada à pré-oxidação com dióxido de cloro, cloro e adsorção com CAG. O CAG após o tratamento convencional associado à pré-oxidação apresentou eficiência na remoção das concentrações remanescentes dos herbicidas estudados, bem como dos seus metabólitos.

Coelho e Di Bernardo (2012) usando a tecnologia de filtração lenta em leito de areia e leito intermediário de CAG na remoção da Atrazina e seus metabólitos (DEA, DIA e DEHA), afirmaram que o sistema com uma camada de CAG foi efetivo na remoção da Atrazina, já para os produtos de degradação, o sistema não mostrou-se viável, possivelmente devido à maior solubilidade desses.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

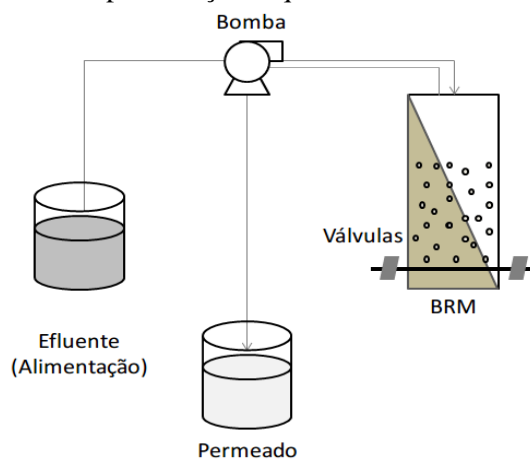
Esta pesquisa foi realizada em parceria com o Bramar, que é um projeto de cooperação bilateral Brasil-Alemanha, que tem por objetivo promover a gestão integrada dos recursos hídricos no semiárido do nordeste brasileiro.

### 4.1 Unidade Experimental

O experimento foi conduzido no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom), sendo que algumas análises foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), localizados respectivamente no Centro de Ciências Exatas e da Natureza e no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

O sistema de BRM é constituído por um tanque retangular de acrílico com capacidade para 12 L, uma membrana do tipo placa plana, de ultrafiltração, que opera de maneira submersa, com diâmetros de poros que variam 0,1-1,0  $\mu\text{m}$ ; uma bomba peristáltica para promover o processo de filtração; tubos de neoprene, um de alimentação e outro que faz a sucção do permeado; compressor de ar, para o fornecimento do oxigênio; dois compressores de ar de aquário para fornecer oxigênio aos finais de semana; duas válvulas, uma que controla o oxigênio e outra para retirar o excesso de lodo; e duas bombonas, uma que armazena o efluente da alimentação e outra que armazena o permeado. A representação esquemática do BRM em escala de bancada, utilizado na presente pesquisa está apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática da unidade experimental



## **4.2 Condições operacionais do sistema de BRM**

O BRM foi inicialmente inoculado com lodo proveniente de um sistema de tratamento aerado, e após 15 dias, período de aclimação dos microrganismos às condições do BRM, o mesmo passou a ser alimentado com efluente e, a partir de então, iniciou-se as análises.

O efluente utilizado na alimentação do sistema era proveniente do processamento das frutas de uma indústria produtora de sucos concentrados, localizada no Distrito Industrial de João Pessoa-PB. A coleta do efluente era realizada mensalmente, com o auxílio de bombonas de 5 e 10 L. Essas bombonas eram mantidas sob refrigeração para serem utilizadas conforme a necessidade do sistema.

A temperatura mantida no LaCom manteve-se numa faixa de 18 á 25 °C. O pH do efluente apresentou um valor médio de 5,4; o pH do lodo ativado manteve-se por volta de 7,6; quanto ao pH do permeado, esse manteve-se numa média de 7,9. As correções do pH do lodo ativado foram feitas de acordo com a necessidade, adicionando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl).

## **4.3 Métodos Analíticos**

### **4.3.1 Análises físico-químicas**

Para a avaliação do desempenho do BRM, foram coletadas amostras diariamente para realizar as análises físico-químicas do efluente e do permeado. No LaCom foram feitas as leituras de DQO, DBO, COT, Condutividade e pH. O efluente utilizado era bastante variado e tinha muito sólido, por essa razão, as amostras analisadas no Espectrofotômetro Pastel UV, eram filtradas previamente em papel filtro com diâmetros de poros de 14 µm.

O sistema começou a operar em maio de 2015, porém, devido às variações do efluente e ao tempo requerido para estabilizar as condições de estudo, convencionou-se analisar os resultados correspondentes ao período de novembro de 2015 a novembro de 2016.

As análises de DQO, Nitrogênio Total, Nitrato, Fósforo foram realizadas no LCA, sempre que chegava efluente da indústria, a fim de corrigir a deficiência desses nutrientes, e manter a relação recomendada para o tratamento biológico de efluente de C:N:P que é de 200:5:1, respectivamente. A Tabela 4 apresenta a relação dos métodos/instrumentos dos parâmetros analisados durante a operação do BRM.

Tabela 4 – Métodos analíticos e frequência das análises

<b>Parâmetro</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Frequência</b>
Demanda Química de Oxigênio	Método colorimétrico de refluxo fechado - Alfakit (Digestão ácida) e leitura em espectrofotômetro HACH DR/10000.	2 vezes por semana
Nitrogênio Total-Nitrato	Digestão com Ác. Ascórbico - Alfakit (método 10031) e leitura em espectrofotômetro HACH DR/10000	Mensalmente
Fósforo Total	Digestão Persulfato - Alfakit (método 10127) e leitura em espectrofotômetro HACH DR/10000	Mensalmente
Demanda Química de Oxigênio	Leitura com espectrofotômetro Pastel UV da Secoman	Diariamente
Demanda Bioquímica de Oxigênio	Leitura com espectrofotômetro Pastel UV da Secoman	Diariamente
Carbono Orgânico Total	Leitura com espectrofotômetro Pastel UV da Secoman	Diariamente
pH	Método potenciométrico utilizando pHmetro da Digimed	Diariamente
Condutividade Elétrica	Mensurado com um Condutivímetro da Digimed	Diariamente

#### 4.3.2 Análise Estatística

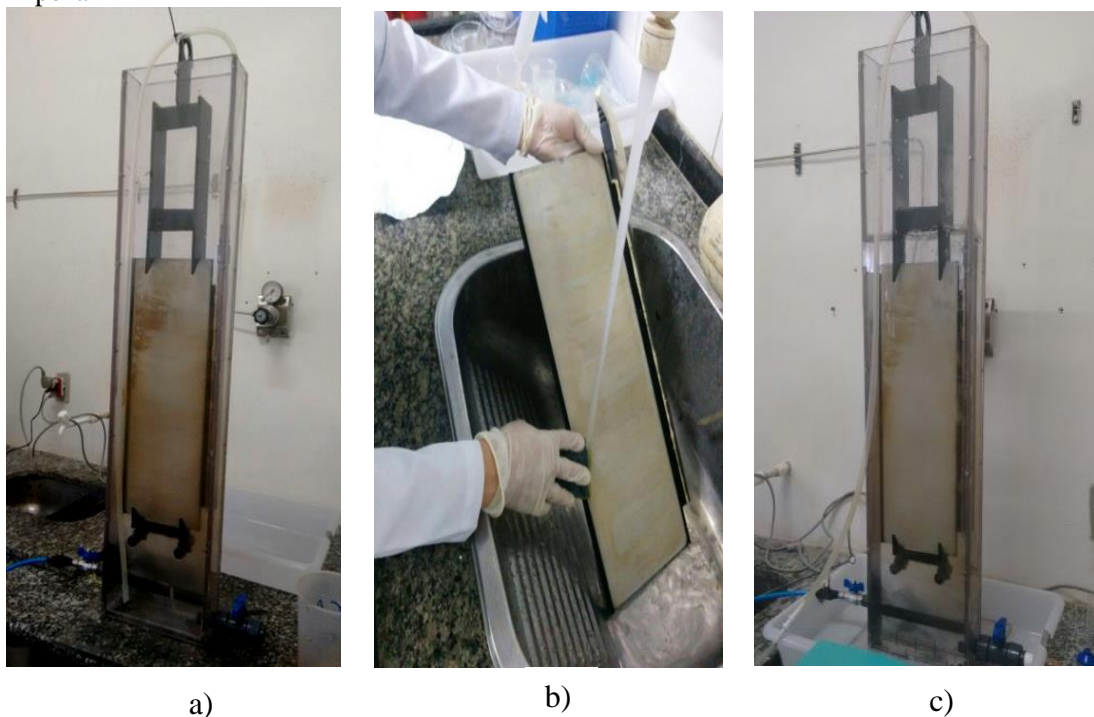
Para calcular a eficiência de remoção do sistema de biorreator de membrana, foi calculada a variação percentual dos principais parâmetros analisados: COT, DBO e DQO durante o período analisado.

#### 4.4 Limpeza química da membrana

A limpeza química da membrana foi realizada após 7 meses de operação do sistema. O biorreator foi drenado (Figura 5 a) e o conteúdo do reator (solução biológica) foi armazenado em uma bombona, com uma bombinha de aquário fornecendo a aeração.

A membrana foi desacoplada e lavada com água e detergente, a fim de remover o biofilme formado sobre a mesma (Figura 5 b). Em seguida, a membrana foi devolvida ao tanque, preenchido com 10 L de água e, adicionado cerca de 300 mL de ácido fosfórico (pH 2), a membrana ficou submersa nessa solução por 24h (Figura 5 c). Conforme a necessidade, após 7 meses realizou-se a segunda lavagem da membrana, seguindo o mesmo procedimento.

Figura 11 – a) BRM vazio; b) lavagem da membrana; c) membrana submersa na solução de limpeza



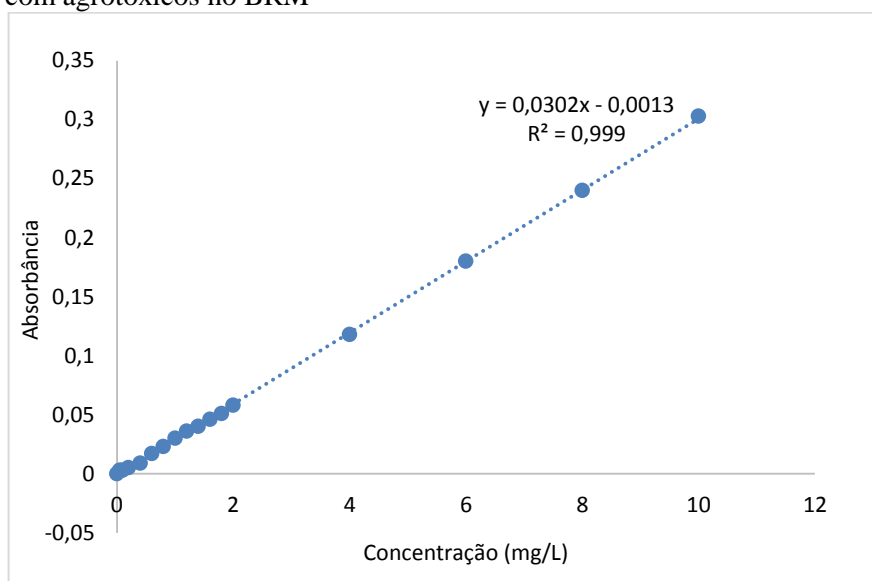
## 4.5 Remoção dos agrotóxicos no BRM

### 4.5.1 Curvas analíticas

Para os ensaios com agrotóxicos, foram preparadas previamente curvas analíticas com diluições das soluções padrão dos agrotóxicos em estudo, usando o permeado como solvente:

- **2,4-D:** a curva analítica deste agrotóxico foi construída com as seguintes concentrações (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3; 5; 7; 10 mg/L), retiradas da solução padrão (10 g/L). As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu) em um comprimento de onda de 202 nm;
- **Glifosato:** a curva analítica deste agrotóxico foi construída com as seguintes concentrações (5; 10; 20; 50; 100 mg/L), retiradas da solução padrão (10 g/L). As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu) em um comprimento de onda de 236 nm. Para as leituras da curva, empregou-se a metodologia proposta por Glass (1984) para estudar a complexação do óxido de cobre (II) com glifosato. Com isso, adicionou as soluções com diferentes concentrações do composto, 2 gramas do óxido de cobre (II), em seguidas estas misturas foram agitadas à temperatura ambiente, centrifugadas e filtradas, para então serem lidas no Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu);
- **Metribuzin:** a curva analítica deste agrotóxico foi construída com as seguintes concentrações (0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2; 4; 6; 8 e 10 g/L). As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu) em um comprimento de onda de 294 nm. Esse mesmo aparelho foi utilizado para determinar as concentrações das amostras após o tratamento dos agrotóxicos estudados.

Figura 12 – Exemplo de curva de analítica para concentrações de 0 a 10 mg/L construída para os ensaios com agrotóxicos no BRM



#### 4.5.2 Ensaios de remoção dos agrotóxicos no BRM

Para obter uma concentração de 2 mg/L, adicionou-se ao BRM com volume de 10 L, 2 mL da solução padrão de 10 g/L de 2,4-D, preparada previamente. Também foi adicionado 10 g de sal (concentração de 1g/L), a fim de acompanhar a remoção desse composto em relação ao 2,4-D, ao longo do período estudado.

Antes de serem adicionados ao BRM, ambos os materiais foram diluídos em 100 mL de água deionizada. Para garantir a homogeneização dos materiais, o sistema manteve-se parado durante 15 minutos (apenas aerando). Em seguida, procedeu-se o ensaio, numa rotação da bomba peristáltica de 20 rpm; as alíquotas de permeado foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 24; 48; 72 e 96 horas) para posterior leitura Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu).

A mesma metodologia foi empregada para o ensaio com o Metribuzin e o Glifosato. No entanto, a concentração de Glifosato utilizada foi de 5 mg/L, por ser este de difícil detecção no Espectrofotômetro de UV-Vís. Para as leituras das amostras de permeado contendo Glifosato, empregou-se o procedimento proposto por Glass (1984) descrito anteriormente.

## **4.6 Caracterização dos carvões ativados**

Para a caracterização dos carvões ativados foram determinados: área superficial, tamanho e volume dos poros, a fim de correlacionar algumas dessas características com a capacidade máxima de adsorção dos agrotóxicos estudados por cada um deles.

### **4.6.1 Caracterização da estrutura porosa**

Com a finalidade de determinar a área superficial, o volume e o tamanho dos poros, os carvões utilizados nos ensaios foram caracterizados por adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, utilizando o instrumento da MICROMERITICS, modelo ASAP 2020, conectado a um microcomputador, o método fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (BET). As amostras dos respectivos carvões, pesando 0,25 g foi degaseificada a 300°C sob vácuo, em seguida foi realizada a análise (MEDEIROS, 2008).

## **4.7 Reagentes e soluções**

### **4.7.1 Reagentes**

Os reagentes utilizados nos ensaios foram de grau P.A. Para a preparação das soluções utilizou-se o permeado como solvente.

- 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) – NUFARM Austrália Limited;
- Glifosato (N-(fosfometil)glicina) Round-up – Monsanto;
- Metribuzin (4-amino-b-tert-butyl-3-metiltio-1,2,4-triazina-5(4H)-ona) – Sigma-Aldrich;
- Óxido de Cobre (CuO) – Proquimios.

## **4.7.2 Soluções**

### **4.7.2.1 Solução estoque do 2,4-D**

Para a preparação da solução estoque do 2,4-D foi utilizado o produto comercial (2,4-D - NUFARM Austrália Limited) selecionado por ser um dos herbicidas mais utilizados no Brasil e por este ser solúvel em água. A solução contendo 1 L do 2,4-D foi preparada a uma concentração de 10 mg/L, em meio aquoso para total solubilização do composto.

### **4.7.2.2 Solução estoque do Glifosato**

Para a preparação da solução estoque do Glifosato foi utilizado o produto comercial (Round-up – Monsanto) selecionado por ser um dos herbicidas mais utilizados no Brasil e por este ser solúvel em água. A solução contendo 1 L do Round-up foi preparada a uma concentração de 10 mg/L, em meio aquoso para total solubilização do composto.

### **4.7.2.3 Solução estoque do Metribuzin**

Para a preparação da solução estoque do Metribuzin foi utilizado o produto comercial (Sencor® 480 – Bayer CropScience) selecionado por ser um dos herbicidas mais utilizados no Brasil, e por este ser solúvel em água. A solução contendo 1 L do Metribuzin foi preparada a uma concentração de 10 mg/L, em meio aquoso para total solubilização do composto.

## **4.8 Ensaio de adsorção com carvão ativado**

### **4.8.1 Condições experimentais da adsorção do 2,4-D**

O procedimento experimental para avaliar em termos quantitativos a adsorção do 2,4-D nos carvões ativados, foi feito em bateladas. Inicialmente construiu-se uma curva analítica com diluições da solução padrão de 2,4-D, usando o permeado como solvente, com as seguintes concentrações (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3; 5; 7 e 10 mg/L). As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu) em um comprimento de onda de 202 nm.

Para os ensaios de adsorção do 2,4-D foram utilizadas as seguintes quantidades (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 g) de amostras secas de carvão ativado reservadas em Erlenmeyers. Em seguida, se adicionou 100 mL da solução de 2,4-D (10 mg/L), e esses foram colocados em uma incubadora orbital (SL 221, SOLAB) a uma temperatura de 25 °C e pH=6,0; com agitação de 250 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados (0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 e 4 horas), uma alíquota de 3 mL de cada amostra era retirada e quantificada no Espectrofotômetro.

### **4.8.2 Condições experimentais da adsorção do Metribuzin**

O procedimento experimental para avaliar em termos quantitativos a adsorção do Metribuzin nos carvões ativados, foi feito em bateladas.

Para a preparação da curva analítica do metribuzin, seguiu-se a metodologia descrita anteriormente. Assim sendo, a curva foi preparada com diluições da solução padrão de Metribuzin, usando o permeado como solvente, nas seguintes concentrações (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3; 5; 7 e 10 mg/L). As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu) em um comprimento de onda de 294 nm.

Para os ensaios de adsorção do metribuzin foram utilizadas as seguintes quantidades (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 g) de amostras secas de carvão ativado reservadas em Erlenmeyer. Em seguida, se adicionou 100 mL da solução de Metribuzin (10 mg/L), e estes foram colocados em uma incubadora orbital (SL 221, SOLAB) a uma temperatura

de 25 °C e pH=6,0; com agitação de 250 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados (0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 e 4 horas), uma alíquota de 3 mL de cada amostra era retirada e quantificada no Espectrofotômetro.

#### 4.9 Modelos Cinéticos

Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção dos agrotóxicos, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) e de pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999), para calcular os parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $Q_e$  e  $R^2$ .

A forma integrada linear pode ser utilizada mais facilmente, apresentada na Equação 3.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

Em que:

$Q_t$  é o valor de  $Q_e$  no tempo  $t$ ;

$k_1$  é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

A representação gráfica de  $\ln(Q_e - Q_t)$  versus o tempo é uma reta com inclinação igual a  $(-k_1)$  e intercessão em  $(\ln Q_e)$ .

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, em sua forma linear, é dado pela Equação 4.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Desempenho do sistema de BRM

Na Tabela 5 estão dispostos os resultados dos principais parâmetros analisados, bem como a eficiência de remoção do sistema empregado no tratamento de efluente.

Tabela 5 – Médias dos principais parâmetros analisados e eficiência do sistema BRM

PARÂMETROS	Nº DE AMOSTRAS	EFLUENTE BRUTO	PERMEADO	Ef. (%)
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	113	1058,7	98,9	89
DQO*(mg.L <sup>-1</sup> )	44	6161,3	52,8	99
DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	113	355,0	41,2	88
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	113	207,3	28,2	86

DQO\* = Parâmetro analisado pelo método colorimétrico de refluxo fechado

Ef. = Eficiência de remoção do sistema

O sistema de biorreator de membrana apresentou uma elevada eficiência na remoção da matéria orgânica para ambas as metodologias analíticas empregadas. O BRM apresentou uma eficiência de remoção de DQO de 99%, nas análises realizadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado. Enquanto que a eficiência de remoção do sistema na remoção da DQO, apresentada pelo Espectrofotômetro Pastel-UV foi de 89%. Vale ressaltar que este primeiro resultado, corresponde a um menor número de amostras e que as amostras analisadas pelo Pastel-UV eram filtradas.

Em uma unidade piloto com módulos de membranas de ultrafiltração, Subtil, Hespanhol e Mierzwa (2013) tratando um esgoto sanitário, verificaram que o sistema alcançou uma remoção de 95% de DQO, já a remoção da DBO foi ainda mais significativa, alcançando 99% de eficiência. Além da remoção da matéria orgânica, o sistema removeu microrganismos patogênicos como coliformes termotolerantes e *E. coli*.

Belli (2015) também demonstrou a eficiência dos BRMs na remoção de matéria orgânica e nutrientes de um esgoto sanitário. O autor afirmou que o sistema proporcionou resultados significativos referentes à remoção de DQO, com eficiência média de 97%. Com relação ao nitrogênio, o sistema manteve uma remoção de

nitrogênio amoniacal estável e elevada ao longo do período de monitoramento, com eficiência média acima de 97%.

## **5.2 Ensaios de remoção de agrotóxicos no BRM**

Durante os ensaios de remoção dos agrotóxicos pelo biorreator de membrana, realizou-se simultaneamente ensaios com o cloreto de sódio (NaCl) como traçador, objetivando-se prever o comportamento do BRM em relação à remoção desse composto.

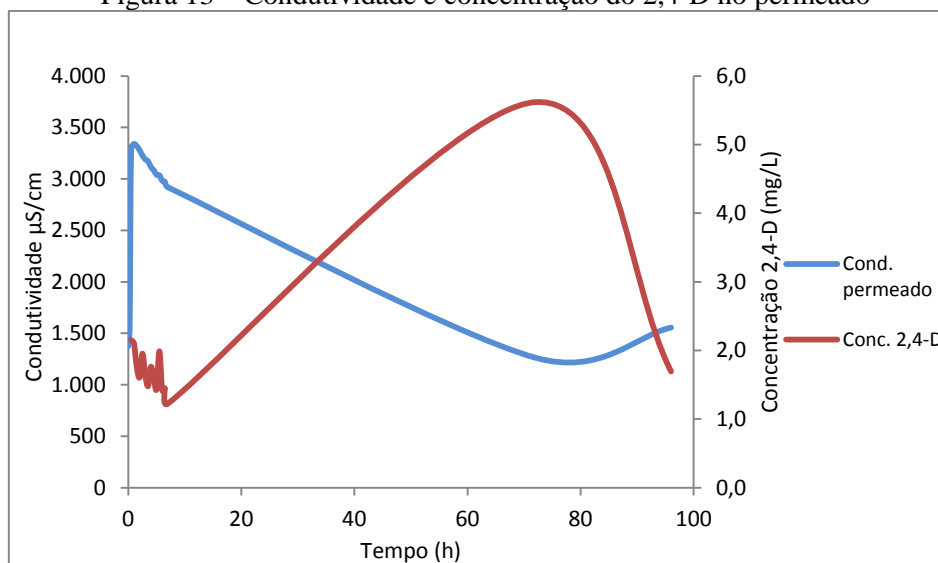
O NaCl não é adsorvido pelo lodo, não é degradado pelos microrganismos, e tampouco retido pelos poros da membrana de ultrafiltração (TAMBOSI, 2008), pois os íons do sal ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) possuem tamanhos menores que os poros da membrana, logo, não ficam retidos, podendo ser identificados no permeado através de análises da condutividade e possibilita avaliar o tempo necessário para que o sal seja completamente eliminado do BRM.

### **5.2.1 Remoção dos herbicidas 2,4-D, Glifosato e Metribuzin**

Os resultados dos ensaios com agrotóxicos estão apresentados nas Figuras 13, 14 e 15. Como é possível observar, o sistema utilizado proporcionou resultados semelhantes para os diferentes herbicidas estudados. Nota-se que inicialmente pode ter ocorrido à retenção/adsorção dos herbicidas no lodo ativado e ao longo do tempo houve a eliminação gradativa dos mesmos para a solução.

Assim sendo, o lodo não se mostrou ser um bom material adsorvente, já que os herbicidas foram retidos por um determinado tempo e logo foram detectados nas amostras de permeado, em altas concentrações. Também não foi possível verificar nenhum mecanismo de degradação comumente observado em estudos semelhantes. Desta forma, pode-se afirmar que o biorreator de membrana de ultrafiltração não foi eficiente na remoção desses compostos.

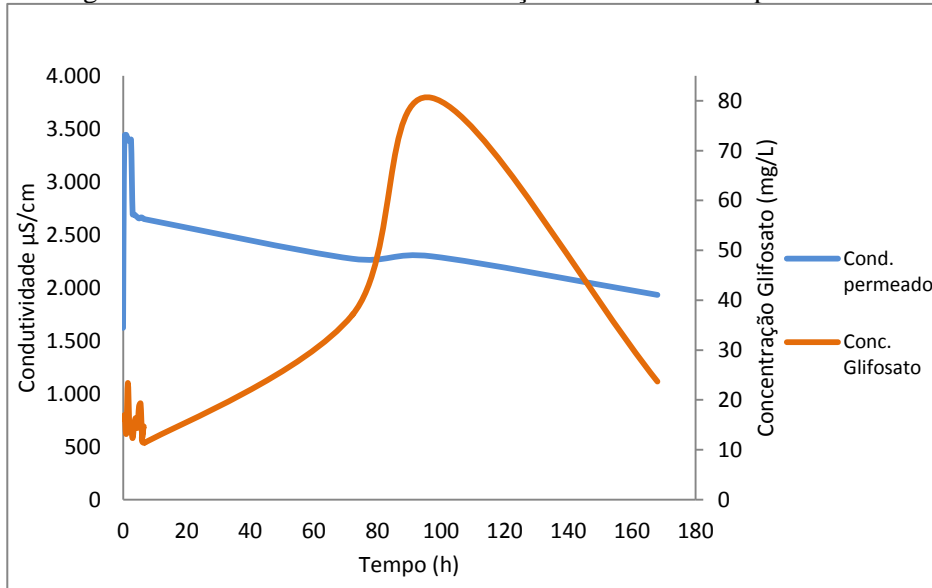
Figura 13 – Condutividade e concentração do 2,4-D no permeado



Souza (2013) obteve resultados opostos ao estudar a remoção do 2,4-D pelo processo de nanofiltração em água ultrapura e água filtrada proveniente de uma Estação de Tratamento de Água (ETA). O processo de tratamento com membrana promoveu remoção superior a 98,4% para as duas matrizes de estudo. Segundo a autora, esse resultado possivelmente está associado à exclusão por tamanho e à repulsão eletrostática entre o 2,4-D e a membrana.

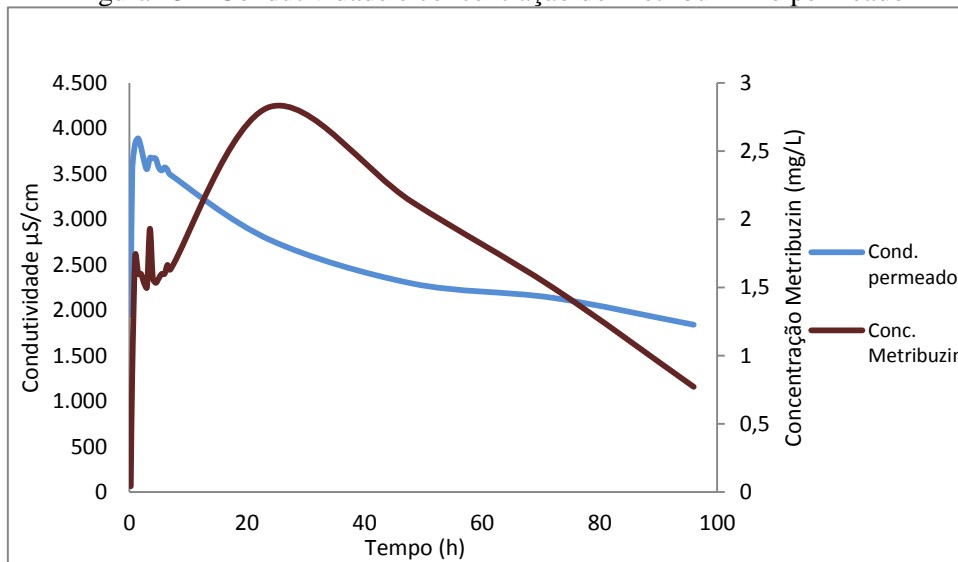
Tal fato pode ser um dos fatores pelo qual não houve a retenção do 2,4-D, já que a membrana utilizada no presente estudo trata-se de uma membrana de ultrafiltração, que possui uma porosidade superior a membrana de nanofiltração. Visto que Plakas e Karabelas (2012), afirmam que a remoção de agrotóxicos pelos processos com membranas é fortemente influenciada pelo tipo de membrana e pelas propriedades do composto avaliado.

Figura 14 – Condutividade e concentração do Glifosato no permeado



Reis (2015) estudou a remoção do Glifosato e do AMPA, seu principal metabólito, através do processo de ultrafiltração, em escala de bancada, com águas destinadas ao abastecimento público. Os resultados mostraram que a remoção do Gli + AMPA foi inferior aos resultados obtidos em tratamentos com membranas de nanofiltração e osmose reversa, apresentando uma remoção inferior a 50%.

Figura 15 – Condutividade e concentração do Metribuzin no permeado



Um importante mecanismo de remoção dos compostos orgânicos persistentes em BRMs é a biodegradação. Tambosi (2008) avaliando a remoção de fármacos em BRMs, afirmou que a biodegradação proporcionou elevadas eficiências de remoção nas condições de maiores tempos de retenção do lodo.

### 5.3 Caracterização dos Carvões Ativados

A Área Superficial Específica e a distribuição da porosidade são parâmetros físicos utilizados para avaliar a capacidade de adsorção, devendo esses valores, estarem próximos ao índice de iodo.

Com o traçado da isoterma BET, pode-se observar que a maior parte da estrutura do Carvão Ativado da Carbomafra (CACarb) e do Carvão Ativado da Dinâmica (CADin) é constituído por mesoporos. Os resultados das análises estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6– Resultados da análise textural dos carvões ativados

Parâmetros de caracterização		CACarb	CADin
Área Superficial	Área BET	823,3698 mg <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	941,4877 mg <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
	Área microporo	604,6662 mg <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	698,7879 mg <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
	Área externa	218,7036 mg <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	242,6998 mg <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Tamanho de poro	Tamanho médio de mesoporo	21Å	25Å
Volume do poro	Volume médio do mesoporo	0,2801cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0,3151 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>

Na análise da distribuição de porosidade do CACarb foi possível detectar mesoporo de 21 Å. Para o CADin detectou-se mesoporo de 25 Å, de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

## 5.4 Ensaios de adsorção dos agrotóxicos em carvão ativado

### 5.4.1 Adsorção do 2,4-D

Os resultados dos ensaios de remoção do 2,4-D pelo processo de adsorção com CACarb e CADin, em diferentes massas estão apresentados nas Figuras 16 e 17. Pode-se afirmar que o CACarb e o CADin foram eficientes na remoção do 2,4-D. E, que a adsorção aumenta a medida que aumenta as massas do carvão. Isto ocorre devido ao aumento nos sítios adsorptivos proporcionado pelas massas maiores do adsorvente.

Foi possível verificar também que apesar do CaDin possuir área superficial superior ao CACarb, a adsorção do herbicida foi mais rápida quando se utilizou o CACarb. Neste caso, a composição química superficial do carvão pode ter influenciado na sua capacidade de adsorção.

Figura 16 – Resultado do ensaio de adsorção do 2,4-D com o CACarb em diferentes massas

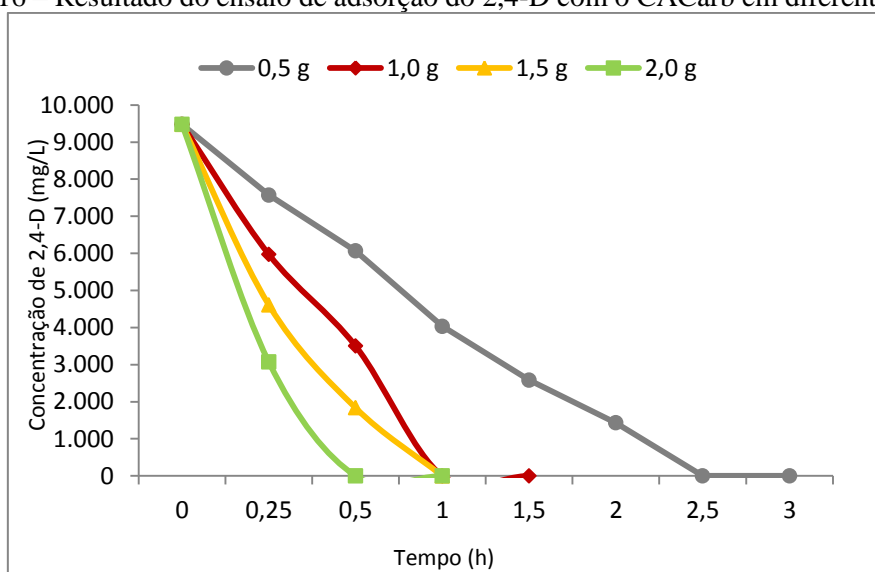
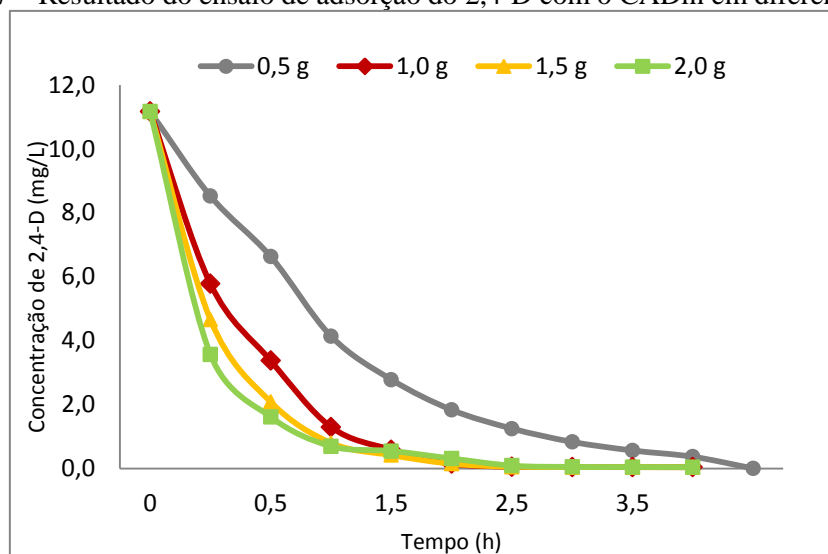


Figura 17 – Resultado do ensaio de adsorção do 2,4-D com o CADin em diferentes massas



Corroborando com os resultados apresentados, Pagliari (2016) obteve resultados satisfatórios ao investigar a remoção do 2,4-D em soluções aquosas, por meio da adsorção com dois carvões comerciais, um deles o Carbomafra, que também foi utilizado no presente estudo. Os ensaios foram realizados em Testes Rápidos em Coluna de Pequena Escala. Observou-se uma elevada capacidade de adsorção do 2,4-D, promovida pelo carvão da Carbomafra, com uma remoção de aproximadamente 99% durante 3840 minutos de operação da coluna. Após este período, o carvão começou a saturar.

Brega (2014) estudando o tratamento convencional de água, em escala piloto, associado à adsorção em CAG na remoção do 2,4-D, obteve uma eficiência de remoção de 99%. Resultado superior ao observado pela autora quando empregado apenas o tratamento convencional, onde a eficiência do sistema ficou numa faixa de 35 a 59%.

#### 5.4.2 Adsorção do Metribuzin

Os resultados dos ensaios de remoção do Metribuzin pelo processo de adsorção com CACarb e CADin, em diferentes massas estão apresentados nas Figuras 18 e 19. Pode-se afirmar que ambos os carvões ativados foram eficientes na remoção do Metribuzin. Foi possível observar ainda, que o aumento das massas influenciou não

somente na concentração de equilíbrio, causando sua diminuição, mas também o tempo necessário para atingir o equilíbrio.

Figura 18 – Resultado do ensaio de adsorção do Metribuzin com o CACarb em diferentes massas

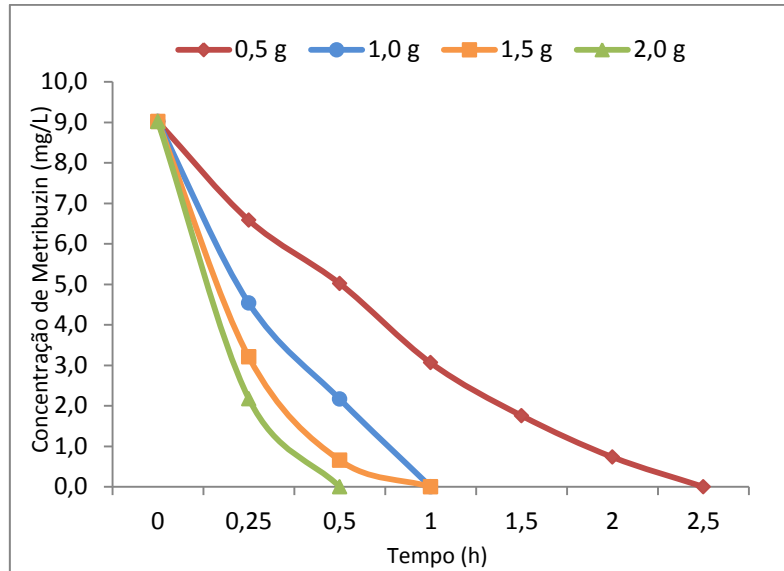
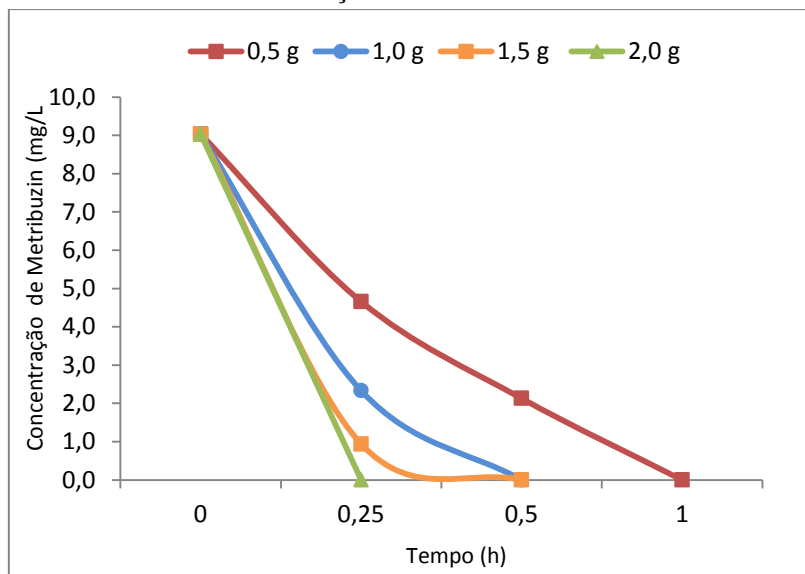


Figura 19 – Resultado do ensaio de adsorção do Metribuzin com o CADin em diferentes massas



Wandembruck et al. (2015) estudou o tratamento do herbicida Diuron em uma água sintética usando o CAG como adsorvente. Os autores concluíram que os resultados foram satisfatórios em um tempo de contato de 30 minutos e que o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem.

Mangueira (2014) estudou a remoção do Metribuzin pela adsorção com diferentes carvões de endocarpo de coco da baía ativados com sulfato de alumínio e, afirmou que esses foram eficientes na adsorção do Metribuzin. Sendo que o carvão que obteve o melhor desempenho possuía baixa área superficial. Diferentemente do presente estudo, em que o melhor resultado do ensaio da adsorção do Metribuzin foi obtido com o CADin, com área superficial de  $941,4877 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , conforme já foi citado, a área superficial deste é superior ao CACarb.

### 5.4.3 Cinética de Adsorção

Os parâmetros cinéticos calculados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados no Apêndice A.

Os dados obtidos com base nos modelos cinéticos mostram que a adsorção do 2,4-D com o CACarb e o CADin se ajustaram melhor ao modelo de pseudo primeira ordem, pois o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) teve o valor próximo a 1. Este modelo sugere que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres.

Figura 20 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CACarb na adsorção do 2,4-D em diferentes massas

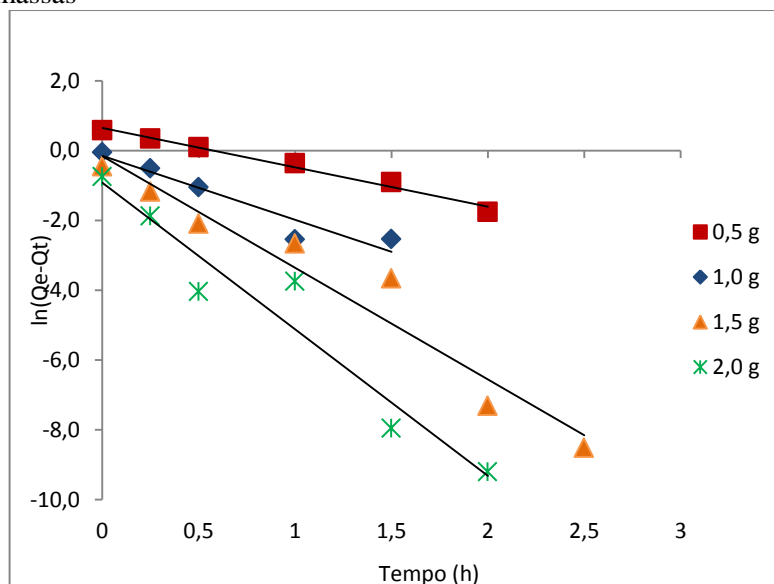
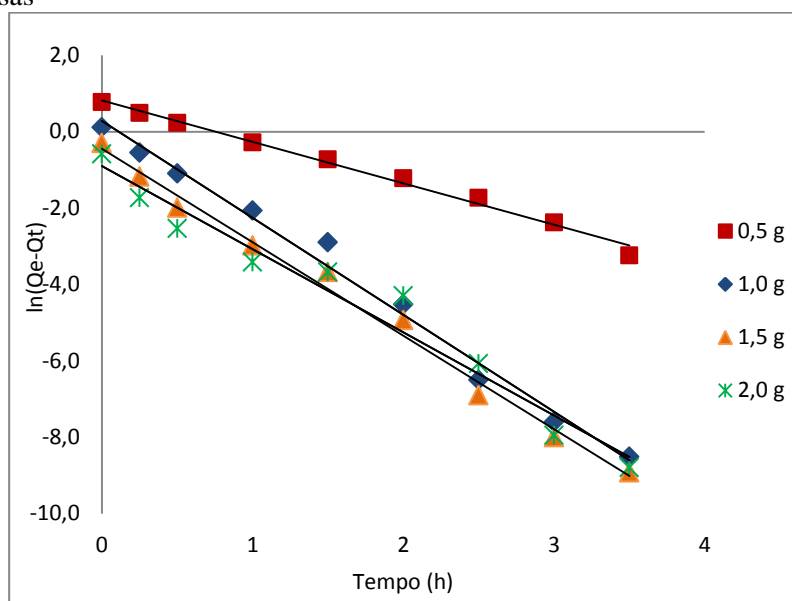
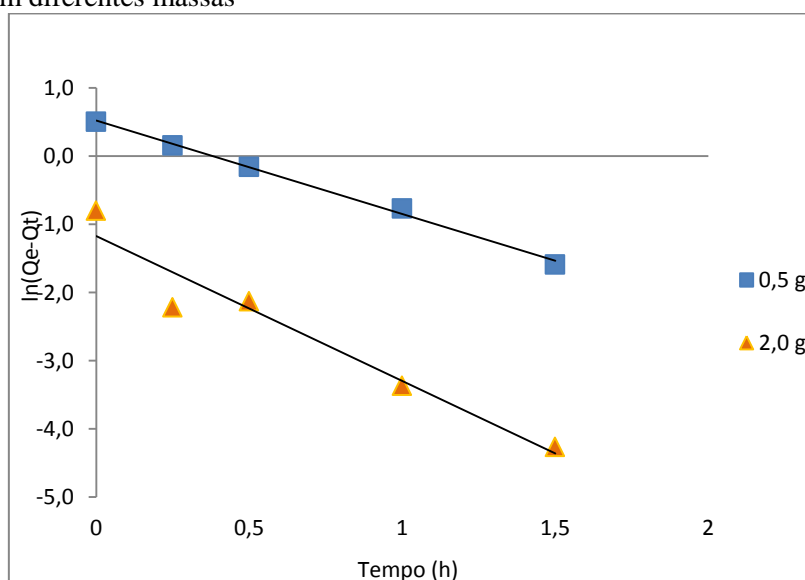


Figura 21 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CADin na adsorção do 2,4-D em diferentes massas



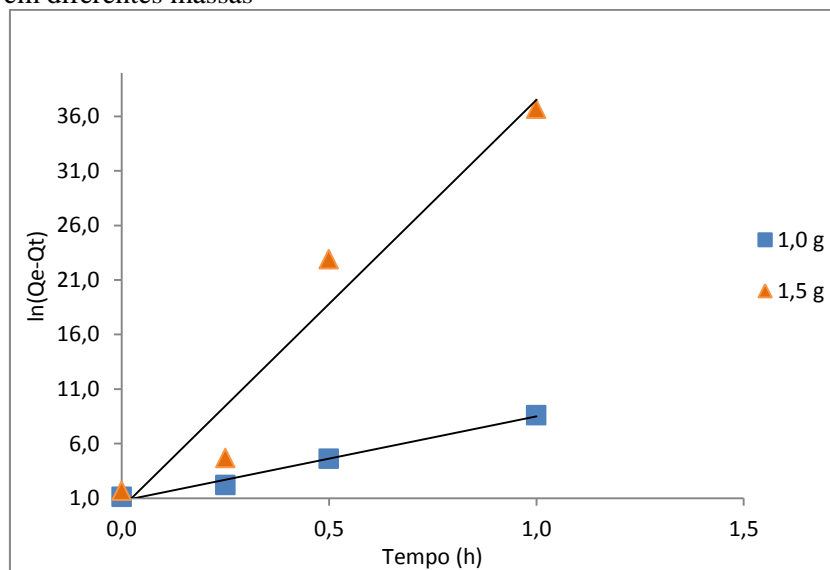
Os dados experimentais do processo de adsorção do Metribuzin se ajustaram melhor ao modelo de pseudo primeira-ordem, para as massas de 0,5 g e 2,0 g de CACarb (Figura 22), pois o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) teve o valor próximo a 1.

Figura 22 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CACarb na adsorção do Metribuzin em diferentes massas



Já para as massas de 1,0 g e 1,5 g do CACarb (Figura 23), os dados experimentais do processo de adsorção do Metribuzin se ajustou melhor ao modelo de pseudo segundo-ordem, pois o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) teve o valor próximo a 1.

Figura 23 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CACarb na adsorção do Metribuzin em diferentes massas



Este modelo assume que a etapa determinante da velocidade do processo de adsorção, envolve o mecanismo de interação do herbicida com o carvão, ou seja, depende das interações físico-químicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Os dados experimentais obtidos por Mangueira (2014) em estudo mencionado anteriormente, também foram bem ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem.

## 6. CONCLUSÕES

Nas condições em que os ensaios foram realizados, é possível afirmar que:

- O biorreator de membrana em escala de bancada mostrou-se eficiente na remoção da matéria orgânica do efluente industrial, conferindo uma excelente qualidade ao permeado;
- O biorreator de membrana não proporcionou resultados satisfatórios na remoção dos agrotóxicos 2,4-D, Glifosato e Metribuzin, logo, é possível afirmar que esse tipo de sistema com membranas de ultrafiltração não é indicada para o tratamento de efluente que contenham elevadas concentrações desses agrotóxicos;
- Os carvões ativados CACarb e CADin utilizados nos ensaios de adsorção com o 2,4-D e Metribuzin apresentaram elevada eficiência na remoção dos herbicidas, o que demonstra a eficácia deste processo para a remoção de compostos persistentes no tratamento ou no pós-tratamento de efluentes;
- O modelo cinético que melhor se ajustou a adsorção do 2,4-D foi o de pseudo-primeira ordem. Este modelo sugere que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres.
- Na adsorção do Metribuzin o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou para as massas de 0,5 e 2,0 gramas. Já para as massas de 1,0 e 1,5 gramas de carvão, o modelo que melhor se adequou foi o de pseudo-segunda ordem, permitindo-se afirmar que neste caso ocorreu a quimissorção do metribuzin sobre o adsorvente.

## 7. RECOMENDAÇÕES

De acordo com as conclusões apresentadas, sugere-se para futuras pesquisas:

- Avaliar a remoção de todos os compostos juntos, e em concentrações inferiores as que foram utilizadas neste estudo, como forma de simular o que ocorre na prática;
- Realizar análises cromatográficas HPLC–UV para verificar a formação de possíveis metabólitos;
- Variar o pH no sistema de BRM, afim de estudar o efeito deste na remoção dos agrotóxicos;
- Estudar o balanço de massas do processo;
- Lavar as membranas após cada ensaio para garantir o bom desempenho do sistema;
- Adicionar carvão ativado ao BRM, durante os ensaios de remoção de agrotóxicos ou numa etapa de pós-tratamento.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRASCO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Parte 2 - Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade.** Rio de Janeiro, Junho de 2012, 140 p.

ALMEIDA, G. R. de.; REYES, F.G.R.; RATH, S. *Drosophila melanogaster meigen*: 3. Sensibilidade ao carbofuran e biomonitoramento de seus resíduos em repolho. **Revista Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 768-772, 2007.

ALRHMOUN, M. Efficiency of Modified Granular Activated Carbon Coupled with Membrane Bioreactor for Trace Organic Contaminants Removal. **International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v.8, n.1, 2014.

ARAÚJO, S. L. de. **Ratos wistar expostos aos inseticidas lambda-cialotrina, carbaril e metamidofós em testes reprodutivos de curta e longa duração.** 2005. 74f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.3, p.187-204, 2013.

AQUINO NETO, S. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos.** 2009. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4. ed. Tradução de Marco Tadeu Grassi. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BELLI, T. J. **Biorreator à membrana em batelada sequencial para a remoção de nutrientes de esgoto sanitário: desempenho do tratamento, colmatção das membranas e estratégias de otimização.** 2015. 275f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BEZERRA, L. F.; MATSUMOTO, T. Avaliação da remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias utilizando biorreator de membranas. **Eng Sanit Ambient**, v.16, n.3, p. 253-260, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. **Química e Sociedade: Química Nova na Escola**, Santa Maria, v. 34, n. 1, p.10-15, 2012.

BRASIL. Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 12 de jul de 1989.

BREGA, R. S. **Remoção de herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional da água e adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto**. 2014. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

BREIA, G. DE C. **Aplicação dos processos de coagulação/floculação e adsorção em carvão ativo no tratamento primário dos efluentes de indústrias de defensivos agrícolas**. 2006. 174f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CADORE, I. R. **Efeito das condições hidrodinâmicas no desempenho de um Biorreator com Membranas Submersas em pressão constante**. 2015.108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CAMPOS, S. X. DE.; SANCHES, S. M.; FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Influência da taxa de dose na degradação do herbicida ácido diclorofenóxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60. **Eclet. Quím.** v. 29, nº1, São Paulo, 2004.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COELHO, E. R. C.; DI BERNARDO, L. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng Sanit Ambient**, v.17, nº 3, p. 269-276, 2012.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H. Capacidade de adsorção frente as isotermas de langmuir e freundlich para atrazina em materias zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande-MS, 2005.

FARRUGIA, B. A eficiência das membranas de ultrafiltração. **Revista TAE**, Santo André-SP, n° 8, ano II, agosto/setembro de 2012. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticiant.asp?id=4576>>. Acesso em: 03 de mar. de 2017.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. Monsanto, ACADCOM Editora, 2005.

GIRARD, J. E. **Princípios da Química Ambiental**. 3. ed. Tradução de Marcos José de Oliveira. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 415 p.

GLASS, R. L. **J. Agric. Food Chem.** p. 1249-1253, n° 32, 1984.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 191f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

GONZÁLEZ, S.; MULLER, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; KNEPPER, T. P. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. **Environmental Pollution**, p. 926-932, 2006.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. 2012. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

HESPAÑHOL, I. **Poluentes emergentes, saúde pública e reuso potável direto**. In: CALIJURI, M. do C. & CUNHA, D.G.F. **Engenharia Ambiental: Conceito, Tecnologia e Gestão**. Elsevier, p. 501–537, 2013.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p.451–465, 1999.

HONÓRIO, M. O. **Estudo da degradação do herbicida Metribuzin por meio do processo de ozonização**. 2013. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; TRUSSELL, J. C. R. R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Princípios de Tratamento de Água**. Tradução de Noveritis do Brasil. São Paulo: Bookman, 2016. 957p.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil:** uma abordagem ambiental. Brasília: Ibama, 2010. Disponível em: <[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade\\_Ambiental/produtos\\_agrotoxicos\\_comercializados\\_brasil\\_2009.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf)>. Acesso em: 25 de nov. de 2015.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil 2015**, 352p. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>>. Acesso em: 20 de fev. de 2017.

IUPAC. **Global availability of information on agrochemicals**. 2011. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>>. Acesso em: 15 de fev. de 2017.

JUDD, S. *The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. London: Elsevier, 325p. 2006.

KIM, C.; LEE, S. I.; HWANG, S.; CHO, M.; KIM, HAN-SEUNG.; NOH, S. H. Removal of geosmin and 2-methylisoborneol(2-MIB) by membrane system combined with powdered activated carbon (PAC) for drinking water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 91- 98, 2014.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, E. C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. **XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande - MS, 2005.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil**. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2011.

LUO, Y.; GUO, W. NGO, H. H .; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MAESTRI, R. S. **Biorreator à membrana como alternativa para tratamento de esgotos sanitários e reúso de água**. 2007. 117f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais.** 2008. 99f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluente e Recuperação de Recursos.** Tradução de HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C. - 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa, Florianópolis, 2002.

MNIF, W.; HASSINE, A. I. H.; BOUAZIZ, A.; BARTEGI, A.; THOMAS, O.; ROIG, B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, p.2265-2303, 2011.

MUCCIACITO, J. C. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Revista Meio Filtrante**, Santo André-SP, nº 39, ano VIII, julho/agosto de 2009. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=502&link=ultima&fase=C>>. Acesso em: 15 de fev. de 2017.

NAVARATNA, D.; SHU, L.; JEGATHEESAN, V. Evaluation of herbicide (persistent pollutant) removal mechanisms through hybrid membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, p. 795–803, 2016.

NGUYEN, L. N., HAI, F. I., KANG, J., PRICE, W. E., NGHIEM, L. D. Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 474-482, 2013.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas.** Curitiba, PR: **Omnipax**, 348 p. 2011.

OLIVEIRA, T. G., FAVARETO, A. P. A., ANTUNES, P. A. Agrotóxicos: Levantamento dos mais utilizados no Oeste Paulista e seus efeitos como desreguladores endócrinos. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista.** Saúde, Saneamento e Meio Ambiente, v.9, n.11, p. 375-390, 2013.

PAGLIARI, B. G. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização.** 2016. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

PARK, HEE-DEUNG; CHANG, IN-SOUNG; LEE, KWANG-JIN. **Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment**. Boca Raton, Flórida: Taylor & Francis Group, LLC, 2015. 436p.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PERES, F. MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G. S. **É veneno ou remédio?: Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fio Cruz, p.384, 2003.

PIMENTEL, P. A. **Estudo da variação temporal da presença de estrógenos em duas ETE do Estado de São Paulo**. 2014. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

PIZA, A. V. de T. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona**. 2008. 110f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

POORASGARI, E.; BUGGE, T. V.; CHRISTENSEN, M. L.; JORGENSEN, M. K. Compressibility of *fouling* layers in membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 65-70, 2015.

PROVENZI, G. **Biorreator à Membrana Submersa para Tratamento Biológico de Efluentes: Estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação**. 2005. 170f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

REIS, D. P. dos. **Ultrafiltração aplicado à remoção do herbicida glifosato e do seu principal metabólito (AMPA) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada**. 2015. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

RIBEIRO, D. H. B. Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente. n° 124. 2010. Disponível em: <[http://www.biologico.sp.gov.br/artigos\\_ok.php?id\\_artigo=124](http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=124)>. Acesso em: 29 de abril de 2016.

ROSA, I. D. A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular**.

2008.109f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

SANTOS, L. S. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas aeróbio com adição de carvão ativado em pó no tratamento de vinhoto.** 2013. 133f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**, 2nd ed., Wiley-Interscience: USA, 1995.

SILVA, M. K. da. **Biorreatores com membrana: uma alternativa para tratamento de efluentes.** 2009. 196f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SOUSA, C. A. **Tratamento termofílico aeróbio de efluente de máquina de papel utilizando biorreator a membranas.** 2008. 127f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

SOUZA, K. B. de. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração.** 2013. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

SUBTIL, E. L., HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C. Biorreatores com Membranas Submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reuso. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, 2013.

STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E., HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21. 2012.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** 2008. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno.** Química Nova, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

US-EPA - Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. Washington, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 18 de novembro de 2015.

VARELA, R. G. **Estudo do impacto do herbicida Metribuzin sobre o crescimento de bactérias mesofílicas aeróbicas de solo virgem.** 2005. 67f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa.** 2004. 175f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

VIERO, A. F. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas submersas para tratamento de efluente.** 2006. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

WANDEMBRUCK, M. T.; MANTOVANI, D. J. F. HONORIO, J. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. **Capacidade adsortiva do carvão ativado de coco de babaçu frente à remoção de diuron em solução sintética.** Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (XXXVII ENEMP). São Carlos, 2015.

WIJEKOON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 247–254, 2013.

## 9. APÊNDICES

### APÊNDICE A – PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A REMOÇÃO DO 2,4-D

CONDIÇÕES: T = 25 °C; CA = CACarb; H.

CA/Mc* (g)	Pseudo-primeira ordem		
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CACarb/0,5	1,128	1,911	0,984
CACarb/1,0	1,831	0,858	0,912
CACarb/1,5	3,201	0,855	0,945
CACarb/2,0	4,197	0,396	0,937

Mc: Massa de carvão em gramas

### APÊNDICE Ab – PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A REMOÇÃO DO 2,4-D

CONDIÇÕES: T = 25 °C; CA = CADin; H.

CA/Mc* (g)	Pseudo-primeira ordem		
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CADin/0,5	1,086	2,268	0,991
CADin/1,0	2,538	1,320	0,989
CADin/1,5	2,446	0,637	0,990
CADin/2,0	2,176	0,407	0,964

Mc: Massa de carvão em gramas

APÊNDICE Ac – PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A REMOÇÃO DO METRIBUZIN

CONDIÇÕES: T = 25 °C; CA = CACarb; H.

CA/Mc* (g)	Pseudo-primeira ordem		
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CADin/0,5	1,368	1,683	0,996
CADin/2,0	2,123	0,308	0,937
CA/Mc* (g)	Pseudo segunda-ordem		
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CADin/1,0	2,035	0,775	0,988
CADin/1,5	3,126	0,436	0,947

Mc: Massa de carvão em gramas